

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Dino Bogdanić

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Dino Bogdanić

Zagreb, 2017

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru, profesoru Darku Landeku, na beskompromisnoj pomoći i savjetovanju za vrijeme cijelog mog studija, a pogotovo za vrijeme izrade ovog rada. Iznimno mu se zahvaljujem na temeljitosti, upornosti i korektnosti, odnosno na svim osobinama koje bi idealni mentor i znanstvenik trebao imati.

Zahvaljujem se profesorici Suzani Jakovljević i asistentu Ivanu Kumiću na pomoći pri pripremi i analizi ispitnih uzoraka.

Zahvaljujem se profesorici Vesni Alar i asistentu Marinu Kurteliću na pomoći pri provođenju pripreme uzoraka i ispitivanja obuhvaćenih ovim radom.

Zahvaljujem se profesorici Heleni Otmačić Ćurković i asistentici Ekatarini Kristan Mioč s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na izrazito srdačnoj pomoći u okviru ispitivanja obuhvaćenih ovim radom i njihovim tumačenjem.

Također se posebno zahvaljujem kolegama Jurici Jačanu i Tomislavu Horvatu koji su s menom proživjeli najstresnije trenutke prilikom ostvarivanja većine rezultata ovog rada.

Iznad svega, od srca se zahvaljujem mojoj obitelji na ljubavi i podršci kroz sve ove godine. Bez njih ništa ne bi bilo moguće.

Dino Bogdanić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DINO BOGDANIĆ** Mat. br.: 0035189241

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **UTJECAJ POSTUPAKA PREVLAČENJA NA INTEGRITET POVRŠINE Ti6Al4V LEGURE ZA PRIMJENU U MEDICINI**

Naslov rada na engleskom jeziku: **EFFECT OF COATING PROCESSES ON THE SURFACE INTEGRITY OF Ti6Al4V ALLOY FOR USE IN MEDICINE**

Opis zadatka:

Zbog povoljnih mehaničkih svojstava i biokompatibilnosti titanijeva legura Ti6Al4V se primjenjuje za implantate u medicini. Pri tome su za niz primjena od primarnog značaja svojstva površine i održavanje integriteta površine postignutog završnim obradama. U radu treba opisati svojstva legure Ti6Al4V te mogućnosti primjene postupaka modificiranja i prevlačenja površine za primjenu u medicini.

U eksperimentalnom dijelu rada provesti prevlačenje uzoraka Ti6Al4V legure postupcima toplinske oksidacije, elektrokemijske oksidacije te prevlačenje postupkom PACVD prevlakom TiN. Na proizvedenim prevlakama treba provesti ispitivanje hrapavosti, otpornosti na elektrokemijsku koroziju, određivanje sastava prevlaka EDS metodom te analizu mikrostrukture svjetlosnom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Na osnovi rezultata ispitivanja procijeniti utjecaj postupaka prevlačenja na svojstva i integritet površine legure Ti6Al4V te preporučiti postupak prevlačenja koji omogućuje najbolji integritet površine.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu te eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

9. ožujka 2017.

Rok predaje rada:

11. svibnja 2017.

Predviđeni datum obrane:

17., 18. i 19. svibnja 2017.

Zadatak zadao:


dr. sc. Darko Landek, izv. prof.

Predsjednica Povjerenstva:


dr. sc. Biserka Runje, red. prof.

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	IV
POPIS TABLICA	VII
POPIS OZNAKA	IX
SAŽETAK	X
1. Uvod	1
TEORIJSKI DIO	2
2. TITANOVE LEGURE ZA PRIMJENU U MEDICINI	3
2.1. Proizvodnja titana i titanovih legura	4
2.2. Vrste i svojstva titana i titanovih legura	6
2.2.1. Zahtjevi na svojstva titanovih materijala za primjenu u medicini	6
2.2.2. Karakteristike titana i titanovih legura	9
2.3. Primjeri primjene titana i titanovih legura u medicini	13
3. INTEGRITET POVRŠINE TITANOVIH LEGURA	15
3.1. Karakteristike integriteta površine	15
3.2. Integritet površine medicinskih implantata	17
3.3. Površinski procesi koji utječu na integritet površine	18
3.1.1. Segregacija i rekonstrukcija površine	18
3.1.2. Površinski naboj	19
3.1.3. Adsorpcija	19
4. POSTUPCI MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA TITANOVIH LEGURA	20
4.1. Metode i svrha površinske modifikacije	20
4.1.1. Prevlake za povećanje otpornosti na trošenje i koroziju	20
4.1.2. Prevlake za ostvarenje kvalitetne oseointegracije	21
4.2. Toplinska oksidacija	23
4.3. Elektrokemijska prevlačenja	25

4.4. Prevlačenje postupkom PACVD.....	27
5. KARAKTERIZACIJA POVRŠINA TITANOVIH LEGURA	29
5.1 Ispitivanje hrapavosti topografije površina.....	29
5.2. Ispitivanja mikrostrukture	30
5.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja.....	35
5.3.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom	35
5.3.1.1. Određivanje korozijskog potencijala	36
5.3.1.2. Linearna polarizacija.....	37
5.3.1.3. Ciklička polarizacija.....	39
5.3.1.4. Tafelova ekstrapolacija.....	41
5.3.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom.....	43
6. KARAKTERISTIKE TiN PREVLAKE	48
6.1. Adhezivnost TiN prevlake.....	48
6.2. Debljina TiN prevlake	51
6.3. Mikrostruktura TiN prevlake	53
EKSPERIMENTALNI DIO	56
7. PLAN I PROVEDBA ISPITIVANJA	56
8. ISPITIVANJE HRAPAVOSTI I TOPOGRAFIJE POVRŠINE	63
9. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA	66
9.1. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom	66
9.1.1. Određivanje korozijskog potencijala E_{corr}	68
9.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije	69
9.1.3. Metoda cikličke polarizacije	70
9.1.4. Metoda Tafelove ekstrapolacije	71
9.2. Elektrokemijska ispitivanja izmjeničnom strujom.....	74
9.2.1. Metoda Elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).....	74
10. ANALIZA POVRŠINA ISPITNIH UZORAKA.....	88
10.1. Analiza topografije površine elektronskom mikroskopijom	88

10.2. EDS analiza površine	93
11. ZAKLJUČAK.....	99
LITERATURA	101
PRILOG I: EDS ANALIZA	103
PRILOG II: LINEARNA POLARIZACIJA	111
PRILOG III: CIKLIČKA POLARIZACIJA.....	113

POPIS SLIKA

Slika 2.1. a) Prah čistog titana b) poluproizvodi od titana.....	3
Slika 2.2. Krollov proces ekstrakcije titana.....	5
Slika 2.3. Elektrolitička redukcija titanovog oksida.....	5
Slika 2.4. Implantati za koljeno i bedro.....	7
Slika 2.5. Utjecaj termomehaničke obrade na razvoj različitih mikrostruktura kod titanovih legura	11
Slika 2.6. Primjeri primjene titana i titanovih legura u medicini: a) Zubni implantat, b) Medicinski vijci, c) Proteza, d) Umjetni kuk.....	13
Slika 3.1. Shematski prikaz površinske rekonstrukcije	18
Slika 4.1. Utjecaj različitih reakcija na površinsku energiju	21
Slika 4.2. Rutilna i anatuzna struktura titanovog oksida	23
Slika 4.3. Shematski prikaz nastanka TiO_2 sloja	24
Slika 4.4. Shematski dijagram opreme za anodizaciju	25
Slika 4.5. Različita obojenja titana nakon postupka anodne oksidacije	26
Slika 4.6. SEM presjek TiN prevlake koja sadrži (a) 2,6 % i (b) 6,3 % klora	27
Slika 4.7. Utjecaj količine klora na tvrdoću i modul elastičnosti TiN prevlake	27
Slika 4.8. Primjer TiN prevlake na alatu	28
Slika 5.1. Amplitudni parametri hrapavosti	29
Slika 5.2. Skenirajući elektronski mikroskop	30
Slika 5.3. Elektroni kod SEM-a	31
Slika 5.4. Princip rada SEM-a	32
Slika 5.5. Prikaz tri osnovna tipa detektora	33
Slika 5.6. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima	36
Slika 5.7. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok}	37
Slika 5.8. Određivanje polarizacijskog otpora R_p prema Mansfeldu	38
Slika 5.9. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pittingu	40
Slika 5.10. Prikaz Tafelove ekstrapolacije	42
Slika 5.11. Sinusoidni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I)	44

Slika 5.12. Vektor opisan realnim I' i imaginarnim I'' koordinatama	45
Slika 5.13. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav	46
Slika 5.14. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav	47
Slika 6.1. Ispitivanje adhezivnosti na Rockwell-ovom tvrdomjeru	48
Slika 6.2. Ocjena adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198	49
Slika 6.3. Izgled otiska za određivanje adhezivnosti prevlake TiN na leguri Ti6Al4V	50
Slika 6.4. TRIBOtechnic Calotester	51
Slika 6.5. Određivanje debljine prevlake kalotestom	51
Slika 6.6. Otisak kalotesta i očitani promjeri istrošene prevlake snimljeni svjetlosnim mikroskopom	52
Slika 6.7. Jezgra Ti6Al4V legure pri povećanju 1000:1 na svjetlosnom mikroskopu	53
Slika 6.8. Rub Ti6Al4V legure: a) pri povećanju 1000:1 na svjetlosnom mikroskopu s lijeve strane; b) pri povećanju 17980:1 na SEM mikroskopu	54
Slika 7.1. Dimenzije ispitnog uzorka.....	58
Slika 7.2. Ispitni uzorci raspoređeni prema vrsti	58
Slika 7.3. Uređaj za poliranje	59
Slika 7.4. Uređaj RUBIG PC 70/90 instaliran na FSB-u.....	60
Slika 7.5. Peći u kojima se provela toplinska oksidacija	61
Slika 7.6. Posuda i elektrode za postupak anodne oksidacije.....	62
Slika 7.7. Postignuta obojenja uzoraka.....	62
Slika 9.1. Ispitna oprema za elektrokemijska DC ispitivanja.....	66
Slika 9.2. Potenciostat/Galvanostat Model 273A EG&E	66
Slika 9.3. Ispitna ćelija	67
Slika 9.4. Radna elektroda uronjena u 0,9 % NaCl pri sobnoj temperaturi.....	67
Slika 9.5. Promjene korozijskog potencijala ovisno o vremenu.....	68
Slika 9.6. Dijagram uzorka 15V koji je podvrgnut metodi linearne polarizacije	69
Slika 9.7. Dijagram uzorka 15V koji je podvrgnut metodi cikličke polarizacije	70
Slika 9.8. Tafelovi dijagrami za uzorke OSN, 10V, 15V i 20V	71
Slika 9.9. Tafelovi dijagrami za uzorke 25V, 30V i TO.....	72
Slika 9.10. Ispitna oprema za elektrokemijska AC ispitivanja.....	75
Slika 9.11. Potenciostat/GalvanostatBioLogic SP-300	75

Slika 9.12. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke OSN, TO, 10V, 15V i 20V	84
Slika 9.13. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke 25V i 30V	85
Slika 9.14. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorak TiN.....	86
Slika 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka TiN: a) prije korozije, b) nakon korozije.....	92
Slika 10.2. Specifično mjesto analize površine i EDS spektar OSN uzorka prije korozije.....	93
Slika 10.3. Specifično mjesto analize površine i EDS spektar uzorka 15V nakon korozije.....	95
Slika 10.4. EDS analiza NaCl kristala i EDS spektar na uzorku 15V nakon korozije	96
Slika 10.5. EDS analiza korodiranog mjesta na površini uzorka TiN	97

POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Klasifikacija biomaterijala prema interakciji s okolnim tkivom	8
Tablica 3.1. Karakteristike integriteta površine	16
Tablica 7.1. Uzorci i njihove kartkteristike.....	56
Tablica 7.2. Plan ispitivanja.....	57
Tablica 7.3. Osnovni parametri prevlačenja legure Ti6Al4V prevlakom PACVD TiN	60
Tablica 8.1. Kvaliteta površine ispitnih uzoraka.....	63
Tablica 8.1. Kvaliteta površine ispitnih uzoraka (nastavak)	64
Tablica 8.2. Utjecaj površinskih obrada na promjenu hrapavosti u odnosu na polazno stanje (OSN uzorak)	65
Tablica 9.1. Raspon vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} uzoraka	68
Tablica 9.2. Prikaz rezultata ispitivanja cikličke polarizacije	71
Tablica 9.3. Parametri korozije	73
Tablica 9.4. Nyquist-ovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka .	76
Tablica 9.4. Nyquist-ovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak).....	77
Tablica 9.4. Nyquist-ovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak).....	78
Tablica 9.4. Nyquist-ovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak).....	79
Tablica 9.5. Bodeovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka	80
Tablica 9.5. Bodeovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak).....	81
Tablica 9.5. Bodeovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak).....	82
Tablica 9.5. Bodeovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak).....	83
Tablica 9.6. EIS parametri za uzorke OSN, TO, 10V, 15V i 20V	87
Tablica 9.7. EIS parametrizauzorke 25V i 30V	87
Tablica 9.8. EIS parametri za TiN uzorak.....	87

Tablica 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka prije i nakon korozije	88
Tablica 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka prije i nakon korozije (nastavak).....	89
Tablica 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka prije i nakon korozije (nastavak).....	90
Tablica 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka prije i nakon korozije (nastavak).....	91
Tablica 10.1. Težinski i atomski udjeli elemenata dobiveni EDS analizom.....	94
Tablica 10.2. Težinski i atomski udjeli elemenata TiN uzorka dobiveni EDS analizom.....	94

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E_{corr}	V	Korozijski potencijal
t	s	Vrijeme ispitivanja
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
j_{corr}	A/m ²	Gustoća korozijske struje
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
S	cm ²	Površina radne elektrode
E_{pit}	V	Potencijal pittinga
E_{zpit}	V	Zaštitni potencijal
j	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Gustoća struje
η	mV	Prenapon
z	-	Broj elektrona
F	$9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$	Faradayeva konstanta
R	$8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	Opća plinska konstanta
α	-	Koeficijent prijenosa
b_a	-	Nagib anodnog Tafelovog pravca
b_k	-	Nagib katodnog Tafelovog pravca
f	Hz	Frekvencija
ω	rad/s	Kružna frekvencija
φ	-	Fazni kut
e	μm	Debljina prevlake
R_a	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila
R_z	μm	Prosječna visina neravnina
R_{max}	μm	Najveća visina profila
A	C	Površina krivulje
v_{corr}	mm/god	Brzina korozije
EW	-	Ekvivalentna masa
ρ	g/cm ³	Gustoća
T_s	°C	Temperatura okoline
R_e	Ω	Otpor elektrolita
C	F/cm ²	Kapacitet oksidnog filma/dvosloja
W	S·sec ⁵ /cm ²	Warburgov difuzijski element
Q	S·sec ⁿ /cm ²	Modificiranifazni element

Sažetak

U radu su uspoređene promjene hrapavosti i mikrostrukture površinskog sloja te otpornost na koroziju Ti6Al4V legure nakon postupaka toplinske oksidacije, anodne oksidacije i PACVD postupka prevlačenja. Otpornost na elektrokemijsku koroziju ispitana je metodama linearne i cikličke polarizacije, Tafelovom ekstrapolacijom te metodom impedancijske spektroskopije. Površina uzoraka je analizirana primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i elektronske disperzijske spektroskopije (EDS). Ispitivanja su pokazala značajni utjecaj stanja površine (morfologije, hrapavosti i mikrostrukturnog stanja) na korozijska svojstva legure Ti6Al4V.

Svi postupci su utjecali na promjenu kemijskog sastava, svojstava i stanja površinskog sloja, s time da su postupci anodne oksidacije i PACVD prevlačenja značajno utjecali na povećanje hrapavosti uzoraka. Najbolju otpornost na koroziju su pokazali neobrađeni uzorak i uzorak podvrgnut postupku toplinske oksidacije.

Ključne riječi: Ti6Al4V, oksidacija, PACVD, TiN, DC ispitivanja korozije, EIS

Abstract

In this work, changes of the microstructure and roughness of the surface layer and corrosion resistance of the Ti6Al4V alloy after the surface treatments of thermal oxidation, anodic oxidation and PACVD coating, are described. The electrochemical resistance was examined by the methods of linear and cyclic polarization, Tafel extrapolation and impedance spectroscopy. The surface of the specimens was analysed via Scanning Electron Microscope (SEM) and Electron Dispersive Spectroscopy (EDS). The tests showed a great contribution of the surface parameters (morphology, roughness and a microstructure state) to the corrosion properties of the Ti6Al4V alloy.

All processes had impact on the chemical composition, properties and the state of the surface layer, with highlight being the fact that the processes of anodic oxidation and PACVD showed great impact on the increase of the roughness parameters. The best corrosion resistance was shown by the untreated specimen and the specimen treated with the process of thermal oxidation.

Keywords: *Ti6Al4V, oxidation, PACVD, TiN, DC corrosion experiments, EIS*

1. UVOD

Inženjerstvo površina već dugi niz godina predstavlja ključno područje istraživanja u razvoju materijala za biomedicinsku primjenu (npr. za izradu implantata i medicinskih alata). Različitim površinskim tehnikama je moguće ostvariti značajno povišenje mehaničkih i korozijskih svojstava implantata/alata, direktno utječući na životni vijek, kvalitetu provedenih operativnih zahvata te smanjenje naknadnih ponovljenih operacija.

Za nanošenje kvalitetnih prevlaka na biomedicinske materijale uobičajeno se koriste postupci toplinske i anodne oksidacije, a pogotovo su za istraživanje moguće primjene prikladni postupci fizikalnog i kemijskog prevlačenja iz parne faze. Svaki od tih postupaka ima specifičan razlog primjene koji rezultira različitim svojstvima, hrapavošću, odzivom materijala u biookruženju.

Zahtjevi na biomedicinske materijale uobičajeno uključuju određena mehanička i korozijska svojstva. Mehanička svojstva se npr. očituju kroz hrapavost površine i mogućnost što bolje integracije implantata u biološki sustav radi ostvarenja pravilne oseintegracije. Kemijska svojstva se očituju kroz postojanost materijala u biološkom sustavu i njegovu otpornost na različite oblike korozije, ovisno o primijenjenom materijalu i prisutnom biološkom okruženju.

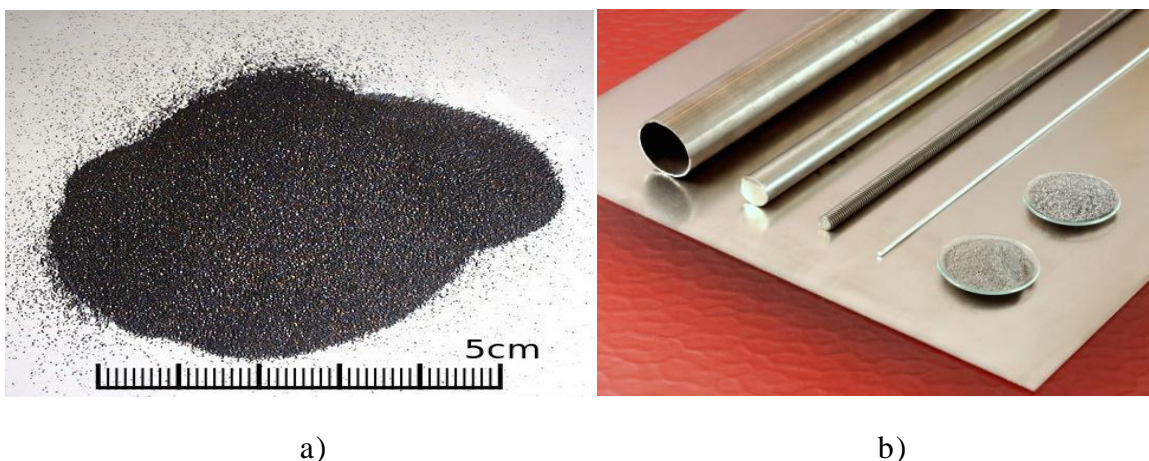
Upravo zbog različitih pojava oblika korozije razvijene su različite metode ispitivanja primjenom istosmjerne i izmjenične struje koje simuliraju specifične uvjete primjene te mogu dati važne informacije o smjeru razvoja određenog materijala prije njegove primjene u biomedicinske svrhe.

U radu će se provesti različite metode korozijskih ispitivanja u svrhu određivanja kemijske postojanosti Ti6Al4V legure različito obrađenih površina u okolnim uvjetima koji su slični uvjetima u tijelu. Također će se odrediti hrapavosti površina prije i nakon podvrgavanja površina korozijskim procesima. Na kraju će se sve to argumentirati i povezati uz pomoć SEM mikroskopije i EDS analize.

TEORIJSKI DIO

2. TITANOVE LEGURE ZA PRIMJENU U MEDICINI

Do prve spoznaje o titanu kao kemijskom elementu došlo se pred kraj 18. stoljeća otkrićem specifičnog bijelog metalnog oksida koji do tad još nije bio identificiran. Proces izdvajanja titana iz rude je u samim počecima bio vrlo kompliciran i skup. Nikako nije bilo moguće reducirati rudu na uobičajeni način zagrijavanjem uz prisutnost ugljika jer je postupak rezultirao stvaranjem titanovog karbida. Čisti metalni titan (99,9 %) je prvi put proizveden 1910. godine zagrijavanjem TiCl_4 s natrijem na temperaturi od 700 do 800 °C pri visokom tlaku. Taj postupak se kasnije nazvan Hunterov proces. Titan se izvan laboratorija nije koristio sve do 1932. godine kada je dokazano da se može proizvesti reduciranjem TiCl_4 uz primjenu kalcija. Osam godine kasnije je proces poboljšan korištenjem magnezija i natrija (tzv. Krollov proces). Bez obzira na sve veću potražnju za titanovim proizvodima i unaprjeđenjem postojećih procesa, Krollov proces se još uvijek u velikoj mjeri koristi za komercijalnu proizvodnju titana [1].



Slika 2.1. a) Prah čistog titana b) poluproizvodi od titana [1]

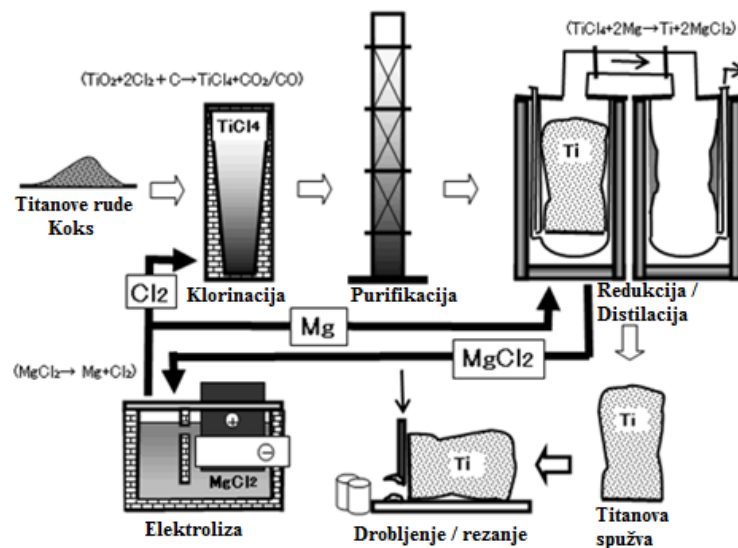
2.1. Proizvodnja titana i titanovih legura

Općenito govoreći, troškovi mehaničke obrade titanovih legura su visoki. Tehnologija praškaste metalurgije jest u biti "near-net-shape" tehnologija i samim time je vrlo efikasna u smanjenju troškova s obzirom na mehaničku obradu titanovih legura. Također je pogodnija za proizvodnju legura točno određenih sastava koje je teže proizvesti postupcima taljenja ingota. Vruće izostatičko prešanje se provodi nakon sinteriranja kako bi se smanjila poroznost.

Proizvodnja titana uključuje četiri osnovna koraka [1]:

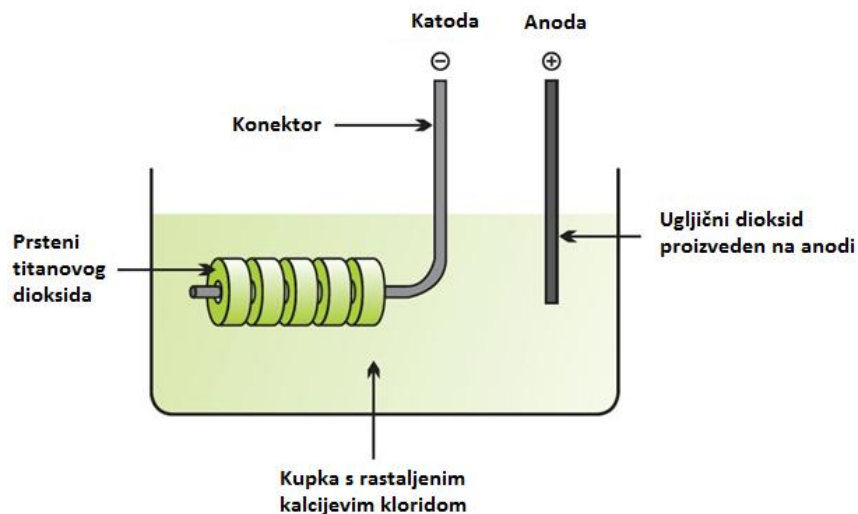
1. Proces redukcije titanove rude u spužvasti porozni oblik;
2. Taljenje spužvastog titana samostalno ili u kombinaciji s glavnim legirnim elementom s ciljem stvaranja ingota;
3. Primarna proizvodnja kojom se ingot oblikuje u cijevi, šipke, ploče itd.;
4. Sekundarna proizvodnja koja rezultira konačnim proizvodom, tj. materijalom točno definiranog oblika i svojstava

S obzirom na to da se titan ne može lako proizvesti redukcijom titanovog dioksida, uobičajeni postupak se zasniva na redukciji TiCl_4 s magnezijem (Krollov proces). Cjelokupni proces je kompliciran i to uvelike otežava serijsku proizvodnju titana, a upravo je to glavni razlog njegove visoke cijene na tržištu, bez obzira na to što je Krollov proces jeftiniji od Hunterovog procesa. TiCl_4 se dobiva podvrgavanjem titanovog dioksida toplinskoj redukciji ugljika u prisutnosti klora. Komplikacije nastaju kod parcijalne redukcije titana na njegove niže kloride TiCl_2 i TiCl_3 . Nakon što se rastaljeni ingot u vakuumu pretvori u krutinu, vrlo često biva ponovno rastaljen u svrhu uklanjanja uključina i osiguravanja jednoličnosti mikrostrukture. Sve to rezultira činjenicom da proizvodi od titana imaju običaj da budu čak do šest puta skuplji od proizvoda izrađenih od nehrđajućih čelika [2].



Slika 2.2. Krollov proces ekstrakcije titana [2]

Danas se sve češće primjenjuje FFC Cambridge postupak u kojem se primjenom praha titanovog dioksida kao sirovine proizvodi titan u obliku praha ili spužve. Postupak uključuje manje koraka od Krollovog procesa i toga kraće traje. Također se korištenjem oksidnih prahova može dobiti titanova legura. FFC Cambridge postupak je u biti elektrokemijska metoda u kojoj se smjesa krutina (uglavnom oksida) katodički reducira na metale ili legure u rastaljenim solima. Proces se uobičajeno provodi na temperaturama između 900 i 1100 °C, s time da se anoda (uobičajeno ugljična) i katoda (oksid koji biva reduciran) nalaze u kupki rastaljenog CaCl_2 [3].



Slika 2.3. Elektrolitička redukcija titanovog oksida [3]

2.2. Vrste i svojstva titana i titanovih legura

2.2.1. Zahtjevi na svojstva titanovih materijala za primjenu u medicini

Biomaterijali su umjetni ili prirodni materijali koji se koriste za izradu implantata kako bi se zamijenile izgubljene ili bolesne biološke strukture čime bi se popravili oblik i funkcija. Biomaterijal pomaže u povećanju životne kvalitete i dužine života. Koriste se u različitim dijelovima ljudskog tijela kao umjetni ventili (zalisci) u srcu, stentovi u krvnim žilama te zamjenski implantati (u ramenima, koljenima, bokovima, laktovima, ušima i zubnim strukturama), kardiološki simulatori, materijali za rekonstrukcije urinskog kanala te za dijelove kralježnice, kukova i zglobova koljena. Degenerativne bolesti poput artritisa vode do gubitka mehaničkih svojstava kosti zbog pretjeranog opterećenja ili zbog odsutnosti uobičajenog biološkog procesa samoozdravljenja. Preko 90% populacije iznad 40. godine života pati od neke vrste degenerativne bolesti, a broj oboljelih neprestano raste. Mišićno-koštani problemi su najrašireniji problemi ljudskog zdravlja i za sobom povlače najveće troškove liječenja i oporavka.

Primjena umjetnih bioloških materijala je rješenje niza gore navedenih zdravstvenih tegoba i oboljenja, jer se kirurškom implantacijom umjetnih biomaterijala, točno određenih oblika, vraća originalna funkcija oboljelim organima. Predviđa se da će do 2030. godine broj operacija zamjene kuka porasti za 174%, a broj operacija artoplastije koljena za čak 673% u odnosu na sadašnji broj operacija. Razlog zamjena leži uglavnom u bolestima poput oseoporoznosti (oslabljenje kostiju), oseoartritisa (upala/zapaljenje zglobnih kostiju) te trauma. Također se povećao broj revizijskih operacija kuka i implantata koljena. Revizijska operacija nanosi bol pacijentu i vrlo je skupa, a uspješnost tih operacija je mala. Predviđa se povećanje od 137% za operacije kuka i povećanje od 607% za operacije koljena do 2030. godine.

Materijali za ortopedske implantate, a posebno za one s mehaničkim opterećenjem, također trebaju posjedovati dobru biokompatibilnost i korozijsku otpornost u tjelesnim uvjetima te dobru kombinaciju visoke čvrstoće i niskog modula elastičnosti, kao i visoku otpornost na umor i trošenje, visoku duktilnost i netoksičnost. Materijali koji se danas uglavnom koriste za tu primjenu su nehrđajući čelik AISI 316L, legure kobalta i kroma te legure na bazi titana. Nažalost ovi materijali pokazuju tendencije degradacije površinskih i mehaničkih svojstava nakon dugotrajne uporabe zbog različitih razloga, poput pojave starenja koja dovodi do visokog modula elastičnosti u usporedbi s modulom elastičnosti kosti te pojava sniženja otpornosti na koroziju i trošenje i smanjenja biokompatibilnosti.

Dodatan problem predstavlja činjenica da su se operacije provodile uglavnom na pacijentima koji su stari ispod 65 godina pa se trajnost ortopedskih implantata predviđala do 15 godina. No s obzirom na očekivano produljenje životnog vijeka ovaj pristup se pokazao neprihvatljivim. Stoga se danas od implantata očekuje puno veći životni vijek kako ne bi bilo potrebe ni za revizijskom operacijom. Kao potencijalno prihvatljiv materijal za dugotrajnije implantate pokazale su se titanove legure [7].



Slika 2.4. Implantati za koljeno i bedro [7]

Mehanička svojstva

Najvažnija mehanička svojstva za materijale implantata jesu tvrdoća, vlačna čvrstoća, modul elastičnosti i istezanje. Odziv materijala na ponavljano cikličko opterećenje ili naprezanje je iskazan pogonskom čvrstoćom materijala i upravo to svojstvo određuje dugoročni uspjeh implantata koji je podvrgnut cikličkom opterećenju. Ako implantat pukne zbog nedovoljne čvrstoće ili zbog nepodudaranja u mehaničkim svojstvima između kosti i implantata, onda se taj slučaj naziva biomehanička nekompatibilnost. Materijal koji zamjenjuje kost treba imati modul elastičnosti koji je ekvivalentan onome od kosti. Modul elastičnosti kosti varira od 4 do 30 GPa, ovisno o vrsti kosti i smjeru mjerenja. Trenutni materijali za implantate imaju veću krutost od kosti, a to sprječava prijenos naprezanja na sljedeću kost što rezultira resorpcijom oko implantata i njegovim rasklimavanjem. Ova biomehanička nekompatibilnost se naziva "stress shielding effect" i vodi do smrti koštanih stanica. Zbog toga se za implantaciju obavezno mora koristiti materijal s izvrsnom kombinacijom visoke čvrstoće i niskog modula istog ili sličnog iznosa kojeg ima kost, a sve s ciljem kako bi se izbjeglo rasklimavanje implantata i dugoročnija funkcionalnost čime bi se izbjegle i revizijske operacije.

Biokompatibilnost

Materijali implantata moraju biti izrazito netoksični i ne bi trebali izazivati nikakve upalne ili alergijske reakcije u ljudskom tijelu. Uspjeh biomaterijala prvenstveno ovisi o reakciji ljudskog tijela na njegovo prisustvo, i upravo je to mjerilo biokompatibilnosti. Dva glavna faktora koja utječu na biokompatibilnost materijala su reakcija "domaćina" koju je izazvao materijal i sama degradacija materijala u tjelesnim uvjetima. U tom smislu se biomaterijali mogu podijeliti na (tablica 2.1):

- a) biotolerantne,
- b) bioaktivne
- c) bioreapsorbivne.

Tablica 2.1. Klasifikacija biomaterijala prema interakciji s okolnim tkivom [7]

Klasifikacija	Odziv	Primjeri	Efekt
Biotolerantni materijali	Stvaranje tankih povezujućih kapsula tkiva (0,1 - 10 μm) koje se ne prijanjaju na površinu implantata	Politetrafluoretilen (PTFE), polimetilmetaakrilat (PMMA); Ti, Co-Cr, itd.	Odbijanje implantata što vodi do njegovog kvara
Bioaktivni materijali	Stvaranje koščatog tkiva oko materijala implantata i snažna integracija s površinom implantata	Biostaklo, sintetički kalcijev fosfat, hidroksilapatit (HAP)	Prihvatanje implantata što vodi do uspješne implantacije
Bioreapsorbivni materijali	Zamijenjeni autolognim tkivom	Poliaktička kiselina i poliglikolski polimeri, obrađeni koštani graftovi, kompoziti od svih ekstrakata tkiva ili proteini i strukturalni sustav podrške	Prihvatanje implantata što vodi do uspješne implantacije

Bioaktivni materijali se uvelike preporučuju jer omogućuju visoku integraciju s okolnom kosti. Nasuprot bioaktivnih materijala, biotolerantni materijali se također prihvataju za proizvodnju implantata. Prilikom izlaganja implantata ljudskom tkivu i fluidima dolazi do nekoliko reakcija između domaćina i implantata. Problemi u sklopu biokompatibilnosti uključuju (1) trombozu, koja uključuje koagulaciju krvi i adheziju krvnih trombocita na površinu biomaterijala, i (2) enkapsulaciju fibroznog tkiva biomaterijala koji je implantiran u meko tkivo [7].

Visoka otpornost na koroziju i trošenje

Niska otpornost na koroziju i trošenje implantata u tjelesnim fluidima rezultira otpuštanjem nekompatibilnih metalnih iona u tijelo. Otpušteni ioni često mogu uzrokovati alergije i toksične reakcije. Vijek trajanja materijala se prvenstveno određuje njegovom otpornošću na trošenje, tj. abraziju. Niska otpornost na trošenje također rezultira rasklimavanjem implantata, a čestice trošenja mogu biti uzrok nepovoljnih reakcija tkiva [7].

Oseointegracija

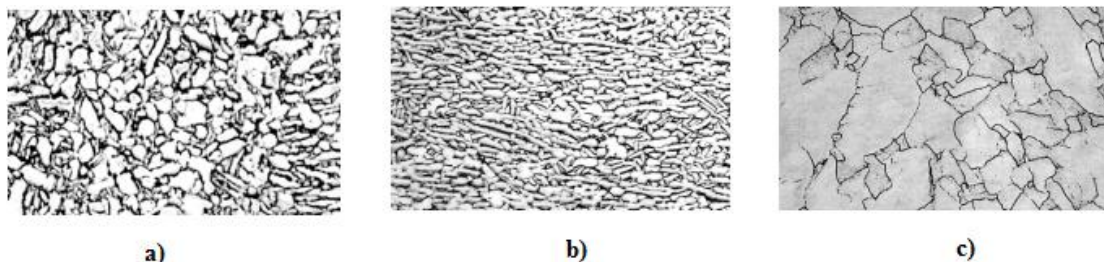
Nemogućnost integriranja površine implantata s površinom kosti i ostalih tkiva zbog mikrokretnji rezultira rasklimavanjem implantata. Fibrozno tkivo se formira između kosti i implantata ako implantat nije dobro integriran s kosti. Zbog toga je pravilna površina implantata ključni faktor za integraciju kosti sa samim implantatom. Kemijski sastav površine, površinska hrapavost i topografija površine igraju glavnu ulogu u razvoju dobre oseointegracije [7].

2.2.2. Karakteristike titana i titanovih legura

Titan postoji u dva različita alotropska oblika. Na niskim temperaturama ima HCP (ili α) strukturu, a iznad 883 °C ima BCC (ili β) strukturu. α ili β transformacijska temperatura čistog titana raste ili pada ovisno o prirodi legirnih elemenata. Legirni elementi poput Al, O, N, itd. stabiliziraju α fazu te se zovu α stabilizatori i povećavaju β transformacijsku temperaturu. V, Mo, Nb, Fe, Cr, itd. se nazivaju β stabilizatori i smanjuju β transformacijsku temperaturu. Neki elementi uopće nemaju efekt na stabilnost ijedne faze, ali stvaraju čvrste otopine s titanom te se nazivaju neutralnim elementima (Zr i Sn). Neka istraživanja su svejedno pokazala da Zr ima tendenciju da stabilizira β fazu u Ti-Zr-Nb sustavima.

Titanove legure se prema mikrostrukturi na sobnoj temperaturi dijele na sljedeće skupine (slika 2.4):

- Alfa legure (α);
- Približno α legure;
- $\alpha + \beta$ legure;
- Metastabilne β legure;
- Stabilne β legure [4].



Slika 2.4. Mikrostrukture (povećanje 200:1) titanovih legura [5]:

- a) α legura
- b) $\alpha + \beta$ legura
- c) β legura

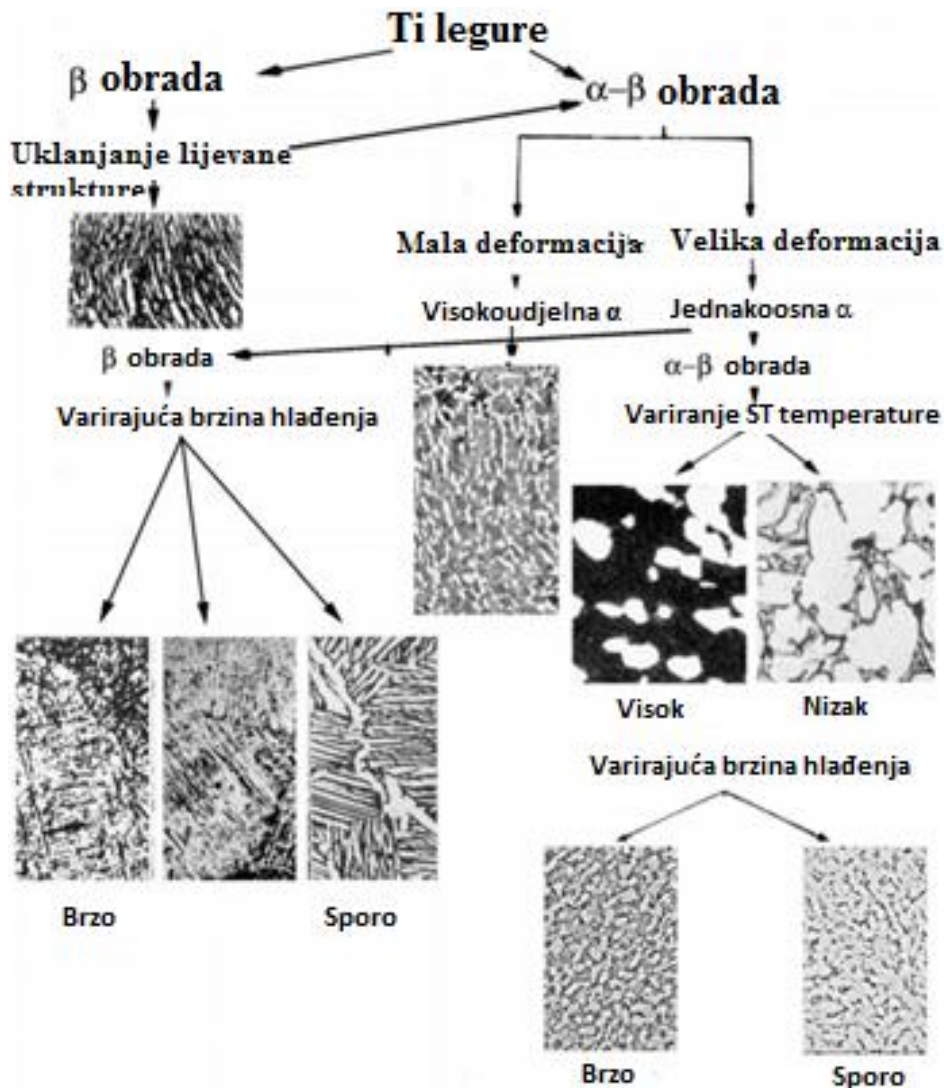
Legure koje u sebi sadrže samo α stabilizatore i koje se sastoje u potpunosti od α faze se nazivaju α legure. Glavna svojstva α faze jesu sljedeća:

- HCP kristalna rešetka;
- Odlična otpornost na puzanje;
- Dobra žilavost i čvrstoća pri niskim temperaturama [6].

Legure koje sadrže 1-2% β stabilizatora i oko 5-10% β faze se nazivaju "near- α " faze. Legure koje sadrže veći udio β stabilizatora i 10-30% udio β faze u mikrostrukturi se zovu $\alpha + \beta$ legure. Legure s jačim β stabilizatorima kod kojih se β faza može održati pomoću brzog hlađenja se nazivaju metastabilne β faze. Kroz starenje se ove legure dekomponiraju na $\alpha + \beta$ legure. Većina biomedicinskih titanovih legura spada među $\alpha + \beta$ ili metastabilne β skupine. U svim konvencionalnim titanovim legurama α i β transformacijska temperatura (poznata kao " β transus") igraju centralnu ulogu u evoluciji mikrostrukture i od velike su tehnološke važnosti za određivanje toplinske obrade i rasporeda obrade. Glavna svojstva β faze jesu sljedeća:

- BCC kristalna rešetka;
- Visoka čvrstoća;
- Dobra žilavost;
- Dobra otpornost rastu pukotine;
- Ograničena primjena pri povišenim temperaturama - do 380 °C;
- Krhka pri niskim temperaturama.

Različite mikrostrukture ovisno o različitim termomehaničkim obradnim uvjetima su prikazane na slici 2.5 [7].



Slika 2.5. Utjecaj termomehaničke obrade na razvoj različitih mikrostruktura kod titanovih legura [7]

Legure obrađivane iznad β transus temperature rezultiraju acirkularnim ili lamelarnim strukturama i tipično se zovu β obrađene strukture. Kad se ove legure mehaničke obrađuju ispod β transusa i toplinski obrađuju u $\alpha + \beta$ području, mikrostruktura se sastoji od mješavine α i β faza. Ovisno o kemijskom sastavu legure, temperaturama toplinske obrade i brzini hlađenja, volumni udio α i β faze se može mijenjati. U uvjetima bržeg hlađenja β faza može sadržavati martenzit zajedno s α "letvama" i očuvanom β , dok u uvjetima sporog hlađenja transformirana β faza može biti u potpunosti očuvana β .

Ti-6Al-4V legura je najrasprostranjenija $\alpha + \beta$ biomedicinska legura i uobičajeno se koristi u kaljenom stanju. $\alpha + \beta$ obrađene strukture imaju veću čvrstoću, duktilnost i otpornost na niskociklički umor, dok beta obrađene strukture imaju veću lomnu žilavost. U pravilu se čvrstoća legure povećava s povećanjem udjela β stabilizatora. Kemijski sastav legure i strukturni konstituenti imaju značajni utjecaj na modul elastičnosti. S obzirom na to da visok modul elastičnosti $\alpha + \beta$ legura rezultira resorpcijom kosti i rasklimavanjem implantata, legure s niskim modulom elastičnosti koje održavaju jedinstvenu mikrostrukturu β faze uz jako brzo hlađenje s visokih temperatura sve više privlače interes. Također su neka istraživanja pokazala da Nb, Zr, Mo i Ta smanjuju modul elastičnosti BCC titana bez utjecaja na njegovu čvrstoću. Navedeni elementi su netoksični, a to ih čini izrazito pogodnima za primjenu u izradi implantata.

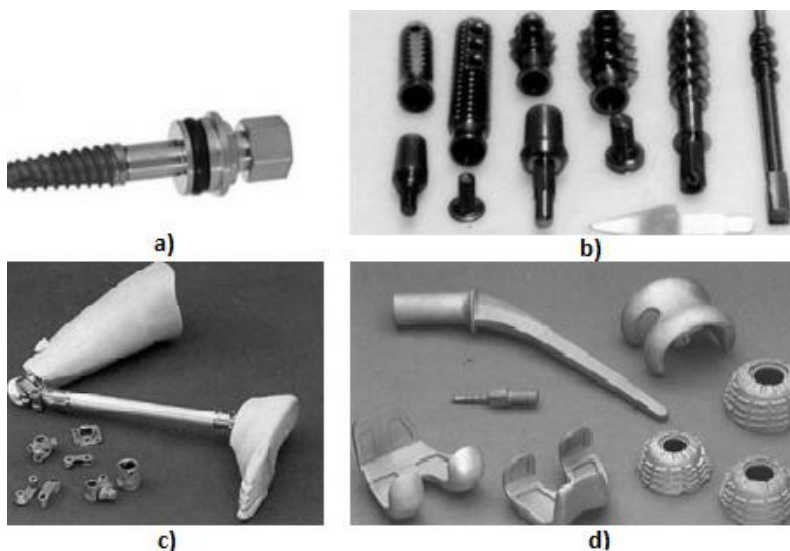
Kao što je već rečeno, ova titanova legura u mikrostrukтури sadrži α i β faze. α faza je tvrđa i ima HCP kristalnu rešetku. β faza je duktilnija i ima BCC kristalnu rešetku. Legirni elementi poput aluminija (FCC) i vanadija (BCC) zauzimaju supstitucijska mjesta i stabiliziraju α i β fazu. Željezo koje je prisutno kao nečistoća također stabilizira β fazu. Ti-6Al-4V se široko primjenjuje u medicini i zračno-svemirskoj industriji jer upravo takve koncentracije aluminija i vanadija daju udio α i β faze koje zajedno stvaraju balans između mehaničke čvrstoće i obradivosti.

Kisik zauzima intersticijska mjesta inhibirajući kretnju dislokacije što povećava lokalnu mehaničku tvrdoću legure. Više je topljiv u α nego u β fazi, zbog čega α fazu mnogo jače stabilizira. Razlog leži u tome što HCP α titan ima veće intersticije od BCC β titana, iako β titan ima više intersticija po atomu. Intersticija kisika je brža od supstitucije aluminija i vanadija. α i β se ne razvijaju kao posebna zrna već se pojavljuju kao različite regije zrna.

Komercijalno čisti titan i legura Ti-6Al-4V su uobičajeno korišteni materijali za primjenu za implantate. Bez obzira na to što je legura Ti-6Al-4V prvenstveno razvijena za primjenu kod zračnih/svemirskih letjelica, njena visoka korozijska postojanost i biokompatibilnost učinili su je značajnom legurom za biomedicinsku industriju. Ostale titanove legure poput Ti-4,2Fe-6,9Cr (TFC) i Ti-4Fe-6,7Cr-3Al (TFCA) se procjenjuju za izradu okvira za invalidska kolica jer sadrže otprilike 50% težine čistog titana. Usporedivši titanove legure s bilo kojim drugim implantatskim materijalom po pitanju specifične čvrstoće, titanove legure u svakom pogledu imaju prednost [7].

2.3. Primjeri primjene titana i titanovih legura u medicini

Titan i titanove legure se u medicini najčešće primjenjuju za zamjenu dijelova kosti i zglobova, pri izradi dentalnih implantata, kardiovaskularnih uređaja, eksternih proteza, implantata za maksilofacijalne i kraniofacijalne operacije, te za proizvodnju različitih kirurških instrumenata.



Slika 2.6. *Primjeri primjene titana i titanovih legura u medicini [9]:*

a) Zubni implantat

b) Medicinski vijci

c) Proteza

d) Umjetni kuk

Zamjena kostiju i zglobova

Svake godine je oko milijun pacijenata podvrgnuto operacijama kuka ili koljena. Proteze dolaze u različitim oblicima i veličinama. Proteze za kuk uobičajeno imaju metalni dio koji se nalazi umetnut u polietilenski materijal s malim faktorom trenja, s time da je njegova pozicija očuvana uz pomoć PMMA koštanog cementa. Neka konstrukcijska rješenja koriste ohrapavljene bioaktivne površine (uključujući hidroksiapatit) za stimuliranje oseointegracije i ograničavanje resorpcije što rezultira povećanjem životnog vijeka implantata kod mlađih pacijenata. Interna i eksterna fiksacija koštanog prijeloma pruža mogućnosti za još veću primjenu titana u obliku igli, koštanih ploča, vijaka i čavala kao eksternih fiksatora.

Dentalni implantati

Velika promjena u restorativnoj dentalnoj praksi je širom svijeta omogućena upravo zbog titanovih implantata. Titanov "korijen" se postavlja u viličnu kost te se ostvaruje predviđena oseointegracija. Superstruktura zuba je tada ugrađena u implantat čime se osigurava njegova efikasna zamjena.

Maksilofacijalne i kraniofacijalne operacije

Operacije za popravljjanje ozljede na licu pacijenta uobičajeno koriste pacijentovo vlastito tkivo i imaju zadovoljavajuće rezultate. Umjetni dijelovi su bez obzira potrebni kako bi se pacijentu omogućilo da mu se vrati mogućnost govora ili prehrane, ali također i izgled kojeg je imao prije nezgode ili bolesti. Oseointegrirani titanovi implantati zadovoljavaju sve zahtjeve biokompatibilnosti i čvrstoće u konkretnoj primjeni te su omogućili ogromnu uspješnost operacija i kod vrlo teških slučajeva.

Kardiovaskularni uređaji

Titan se vrlo često koristi za proizvodnju pacemakera i defibrilatora koji primjenjuju blage i kontrolirane elektro-šokove kako bi se reaktivirao ili normalizirao rad srca. Od titana se uglavnom izrađuju nosilačke strukture za zamjenu srčanih ventila i za intra-vaskularne stentove.

Eksterne proteze

Titan je prikladan za izradu uređaja za vremenski ograničenu ili doživotnu eksternu fiksaciju kao i za ortopedsku pomagala i umjetne udove. Glavni razlog primjene titana u ovim slučajevima jest njegova mala težina, visoka žilavost i otpornost na koroziju.

Kirurški instrumenti

Široki spektar kirurških instrumenata se izrađuje upravo od titana. Njegova mala težina je značajni faktor koji uvelike olakšava kirurgov posao za vrijeme operacije. Instrumenti se često podvrgavaju procesu anodizacije kako bi se ostvarila nereflektirajuća površina, vrlo esencijalna u mikrokirurškim operacijama (npr. kod operacije oka). Titanovi instrumenti su konstantno podvrgnuti sterilizaciji i podnose je bez ikakvog utjecaja na kvalitetu površine, korozijsku otpornost i čvrstoću. Titan je nemagnetičan i stoga ne predstavlja prijetnju malim i osjetljivim implantiranim elektroničkim uređajima [10].

3. INTEGRITET POVRŠINE TITANOVIH LEGURA

3.1. Karakteristike integriteta površine

Integritet površine predstavlja jedan od najvažnijih aspekata inženjerstva površina. On u biti predstavlja međuovisnost metalurških karakteristika, specifičnosti mehaničke obrade i ispitivanja mehaničkih svojstava:

- Hrapavost i topografija površine;
- Metalurške promjene u površinskom sloju: vrsta OČ (tokarenje, glodanje, narezivanje i nekonvencionalni postupci);
- Režim obrade, parametri, geometrija alata itd.

U svrhu dolaska do informacija o integritetu površine koristi se više metoda ispitivanja. Npr. ispitivanjem uz pomoć uređaja s ticalom se može doći do informacija o topografiji površine i shodno tome se može definirati postupak provedene obrade. Struktura površinskog sloja je također bitan faktor i postoje posebne metode za određivanje granice površinskog sloja ovisno o provedenoj metodi modifikacije površine (cementiranje, nitriranje, boriranje itd.).

Uzroci koji vode do promjene izgleda i svojstava površine nakon procesa obrade odvajanjem čestica jesu:

- Visoka temperatura ili veliki temperaturni gradijent;
- Plastična deformacija;
- Kemijske reakcije i naknadna apsorpcija u obrađivanu površinu;
- Prekomjerne električne struje;
- Prekomjerne gustoće energije za vrijeme obrade.

Tipični problemi integriteta površine koji nastaju kod obrade odvajanjem čestica (ovisno o vrsti i parametrima obrade) jesu (tablica 3.1):

- Spaljena mjesta (npr. kod brušenja zupčanika od visokočvrstih čelika);
- Nepopuštena martenzitna mjesta (u slijepim bušenim rupama);
- Pukotine od brušenja;
- Sniženje dinamičke čvrstoće (npr. dijelova obrađivanih elektroerozijom);
- Deformacije tankih dijelova;
- Zaostala naprezanja (unesena pri obradi odvajanjem čestica) i njihov utjecaj na deformacije, dinamičku čvrstoću i napetosnu koroziju.

Tablica 3.1. Karakteristike integriteta površine [11]

MEHANIČKE	METALURŠKE	KEMIJSKE	TOPLINSKE	ELEKTRIČNE
Plastične deformacije Oštećenja u obliku kapi, srha ili pukotina (vezano za gomilanje materijala na oštrici alata) Promjene tvrdoće Pukotine (makroskopske i mikroskopske) Zaostala naprezanja u površinskom sloju (vlačna, tlačna) Uključine stranog materijala unešene u površinu za vrijeme obradbe (zrnca brusnog kola) Plastično deformirane krhotine kao rezultat brušenja Praznine, jamice, srhovi	Transformacija strukturnih faza Veličina zrna strukture i raspored Veličina i raspored precipitata Nemetalni uključci u materijalu Dvojčenje strukture (Twinning) Rekristalizacija Nepopušteni martenzit ili previsoko popušteni martenzit Pretvorba zaostalog austenita	Interkristalna korozija Interkristalna oksidacija Preferencijalno otapanje mikrokonstituenata (npr. otapanje karbida) Smanjenje žilavosti zbog kemijske apsorpcije elemenata (npr. "vodikova bolest") Selektivno nagrizanje Napetosna korozija	Zona utjecaja topline (ZUT Heat-affected zone- HAZ) Ponovno lijevan ili ponovno deponiran materijal Ponovno skrutnut materijal Raspršene čestice ili ponovno rastopljen metal deponiran na površini.	Promjena električne vodljivosti Promjena magnetskih svojstava Grijanje ili pregrijavanje zbog električnog otpora

Ispitivanje integriteta površine uobičajeno obuhvaća [11]:

- Ispitivanje hrapavosti površine (topografija površine);
- Makroskopsko ispitivanje površine;
- Ispitivanje penetrantima, magnetofluksom;
- Kemijsko nagrizanje;
- Mikroskopsko ispitivanje;
- Ispitivanje promjene mikrotvrdoće na poprečnom presjeku;
- Određivanje zone utjecaja topline;
- Snimanje tekstone SEM-om;
- Ispitivanje profila zaostalih naprezanja;
- Ispitivanje dinamičke čvrstoće.

3.2. Integritet površine medicinskih implantata

Danas je pravi izazov razumijevanje interakcije površine implantata i okolnog tkiva, a upravo iz razloga kako bi se ostvarila specifična interakcija ovisno i biosustavu. Površinska svojstva biomaterijala direktno utječu i kontroliraju dinamiku interakcija kontaktnih površina. Mehanička svojstva biomaterijala su primarni aspekt kod mehaničkog formiranja implantata, ali mnogo važniju ulogu igra kompatibilnost materijalnog sustava s domaćinovima tkivom, a ona je direktno uvjetovana biokompatibilnošću i korozivskom otpornošću koji su između ostalog i površinski uvjetovani. Indirektno ovi površinski faktori također utječu na mehanička ponašanja poput podnošenja naprezanja, stvaranja čestica trošenja i propadanja materijala uslijed umora. Najvažnija je činjenica da je materijalni sustav u reakciji s domaćinovima tkivom, a to često predstavlja odlučujući faktor o kojem ovisi uspjeh ili neuspjeh implantacije.

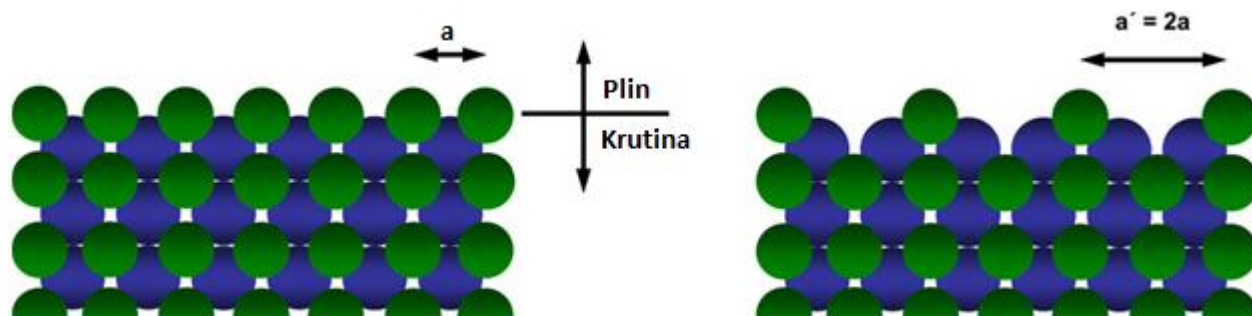
Različiti površinski parametri koji utječu na odziv tkiva su mogućnost kvašenja površine, hrapavost, kemijski sastav, električni otpor, kristalnost i pokretljivost. Atomi na površini su u većini slučajeva jako nestabilni, ali diktiraju većinu bioloških reakcija na sučelju implantat-tkivo. Ovisno o materijalu implantata površina se može sastojati od individualnih atoma, molekula, kristalografskih rasporeda ili velikih polimernih struktura. Površinski atomi pokazuju slabiju povezanost što vodi prema većoj mobilnosti i reaktivnosti. Zbog toga površinski atomi vrlo lako podliježu faznim transformacijama, kristalizacijskim ili korozivskim procesima. Visoka energija i reaktivnost su izrazito važni u pogledu adsorpcije elemenata iz biološkog sustava. Kada takva površina dođe u kontakt s biološkim okruženjem onda vrlo brzo dolazi do reakcija koje formiraju nove veze i spojeve, a sve to rezultira smanjenjem površinske energije. U usporedbi s rasporedom atoma u ostatku materijala, broj atoma na površini je ograničen na nekoliko atomskih slojeva koji u slučaju potrebe za karakterizacijom traže vrlo specifične alate [12].

3.3. Površinski procesi koji utječu na integritet površine

Površinski procesi se prvenstveno zasnivaju na prirodi redukcije površinske slobodne energije, odnosno na povećanoj kemijskoj reaktivnosti.

3.1.1. Segregacija i rekonstrukcija površine

Površinska segregacija je redistribucija atoma između površine i ostatka materijala na način da se umanjuje ukupna energija materijala. Kao rezultat toga dolazi do često promatrane rekonstrukcije površine na način da se prvi atomi na površini raspodjeljuju u svrhu smanjenja sveukupne površinske energije, kao što je prikazano na slici.



Slika 3.1. Shematski prikaz površinske rekonstrukcije [13]

Najviše biološki relevantni su efekti površinske segregacije u biosustavima. Ti6Al4V jest, kao što je već navedeno, materijal koji se sastoji od aluminijom bogate α faze i vanadijom bogate β faze. Osim ovih faza čak i granice zrna mogu imati različiti kemijski sastav. Na mikroskopskoj razini površine biomaterijala mogu imati dijelove različitih funkcionalnosti tako da novostvorena kemija površine može migrirati s površine dublje u materijal, ili molekule iz sredine materijala mogu difundirati ili međusobno djelovati i shodno tome reorganizirati međusobni raspored. Stoga su površinski segregacijski efekti često korišteni za opisivanje mobilnošću uvjetovanih promjena na površinskoj strukturi i kemiji. Ključni zahtjev je sprječavanje bilo kakve promjene površinske strukture [13].

3.1.2. Površinski naboj

Porijeklo lokaliziranog naboja na površini se može pripisati uravnoteženju naboja s okolinom ili kontaktnim medijem te intrinzičnim defektima na površini. Prvi slučaj se bazira na naboju dva medija u kontaktu, odnosno ako je metal (poluvodič ili izolator) u kontaktu s nekom drugom fazom (materijal), kemijski potencijali dvije faze se izjednačuju i sve to vodi do stvaranja površinskog naboja. U slučaju kontakta s tekućinama karakteristični naboj kod metala leži u duplom sloju (Helm-holtov sloj). Izvor naboja također mogu biti nepravilne kristalne strukture na površini, odnosno slabe veze doprinose ukupnom površinskom naboju. Naboj koji se stvori na površini mora biti izbalansiran od strane otopine, a glavni nosači naboja u otopinama su ioni, a ponekad i koloidi i proteini.

3.1.3. Adsorpcija

U pogledu adsorpcije razlikuju se fizisorpcija i kemisorpcija. Fizisorpcija se temelji na površinskoj energiji, odnosno na prisutnosti naboja na površini. Interakcijska energija može biti mala, ali predstavlja ključnu kontribuciju u interakciji površine implantata s biološkim molekulama. Kemisorpcija podrazumijeva stvaranje krute kovalentne veze na površini. Striktno govoreći vrlo je teško gledati na kemisorpciju i fizisorpciju kao dva različita procesa. Fizisorpcija je generalno povratni proces koji ne vodi do kemijskih promjena niti kod adsorbata niti kod površine, dok je kemisorpcija u biti nepovratna vrsta adsorpcije.

Adsorpcijsko ponašanje različitih čestica uvelike ovisi o površinskim svojstvima (kemijski sastav, naboj, energija) i može se regulirati posebnim površinskim modifikacijama. Naime, hidrofobno ili hidrofilno ponašanje površine također znatno utječe na proces adsorpcije u slučaju vodenog okruženja. Hidrofilni materijali pokazuju nižu sučeljnu energiju od hidrofobnih materijala, a to znači da adsorpcijske pojave kod hidrofobnih materijala mogu voditi prema denaturaciji (promjeni strukture i svojstava) [13].

4. POSTUPCI MODIFICIRANJA I PREVLAČENJA TITANOVIH LEGURA

4.1. Metode i svrha površinske modifikacije

Izbor i primjena materijala za izradu implantata se razvija usporedno s novim otkrićima o specifičnim biološkim interakcijama između implantata i njihove okoline. Važni faktori iz perspektive inženjerstva površina uključuju utjecaj površinske kemije, topografiju na mikro i nano razini, fiziokemijske efekte i biološke faktore poput biokemijski posredovane stanične diferencijacije, neizbježne bakterijske kolonizacije implantata, biološke dimenzije i histologiju okolnih struktura. Pravilna modifikacija površine održava željena svojstva cijelog biomedicinskog materijala, ali također i poboljšavaju određena površinska svojstva koja bivaju zahtijevana od strane specifičnih kliničkih primjena.

4.1.1. Prevlake za povećanje otpornosti na trošenje i koroziju

Relativno slaba tribološka svojstva titana i njegovih legura (npr. niska otpornost na trošenje) rezultiraju kratkim životnim vijekom implantata. Ovaj problem se može znatno eliminirati korištenjem prikladne površinske prevlake. Inženjerstvo površina može poboljšati performanse implantata na bazi titana čak nekoliko puta više u odnosu na prirodno stanje. Uobičajeni postupci koji se koriste u svrhu povećanja površinske tvrdoće titanovih legura jesu:

- Postupci prevlačenja: implantacija iona, PVD, CVD, PACVD te postupci naštrcavanja;
- Toplinsko kemijske obrade: nitriranje, karburiranje i boriranje.

Nažalost, spomenute metode mogu dovesti do gubitka kontakta između implantata i kosti nakon određenog broja ciklusa promjene opterećenja, a također određeni postupci izvođeni na visokim temperaturama mogu izazvati neželjene posljedice u supstratu. Štoviše, TiN prevlake kod implantata u koljenima i kukovima su se pokazale kao vrlo kvalitetne prevlake koje ostvaruju značajno poboljšanje otpornosti na trošenje, ali također i kompatibilnosti s okolnim biosustavom [7].

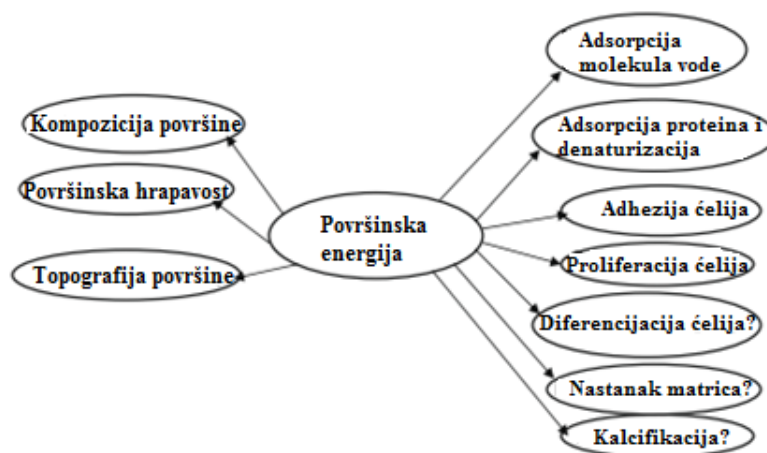
TiN se stvara ili depozicijom dušika na površinu postupcima PVD, PACVD i CVD, ili plazmatskim i ionskim nitriranjem. Ovi postupci također mogu dovesti do pojave nestehiometrijskih čestica s većom tvrdoćom na površini. Danas je također popularan postupak iradijacije s visokoenergetskom elektronskom zrakom, a samim tim postupkom se eliminiraju određeni nedostaci postupaka poput ionske implantacije kod kojih dolazi do opadanja korozijske otpornosti površine s vremenom. Primjenom iradijacijskog postupka također dolazi do povećanja tvrdoće i otpornosti na trošenje.

4.1.2. Prevlake za ostvarenje kvalitetne oseointegracije

Oseointegracija je drugim riječima proces zacjeljivanja kosti i predstavlja cilj implantatske operacije. U trenutku postavljanja implantata u tijelo dolazi do bioloških reakcija koje se odvijaju u nekoliko koraka. U početku dolazi do adsorpcije vodenih molekula i proteina, a nakon toga se ostvaruje jedan od sljedećih procesa:

1. Stvaranje novih koštanih stanica na površini implantata, povećanje njihovog broja i diferencijacija, a sve to vodi do uspješne oseointegracije. Uspješna oseointegracija znači da je implantat dobro prihvaćen od strane tijela i biološke okoline u koju je postavljen.
2. Upalna reakcija ljudskog tijela koja iziskuje uklanjanje implantata.
3. Mikrokretnje implantata koje mogu dovesti do formiranja fibroznog tkiva umjesto koštanog sučelja koje ometa oseointegraciju.

Odvijanje procesa oseointegracije uvelike ovisi o površinskim svojstvima poput kemijskog sastava, topografije, hrapavosti i prvenstveno o površinskoj energiji koja ovisi o navedenim svojstvima [7].



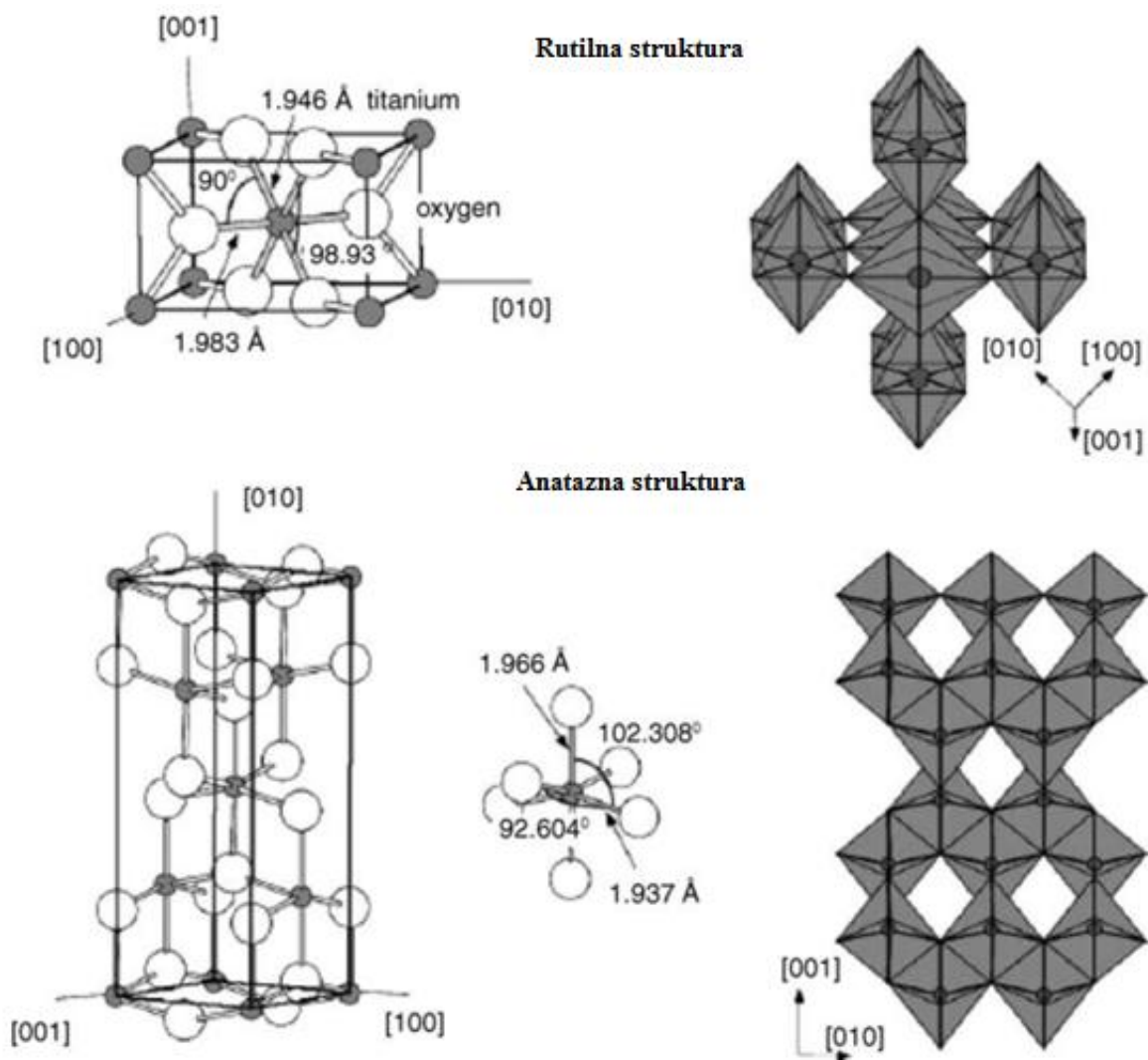
Slika 4.1. Utjecaj različitih reakcija na površinsku energiju [7]

Za ostvarivanje biomehaničke kompatibilnosti primjenjuje se niz postupaka poput stvaranja porozne površine, prevlačenja nanokeramičkim česticama, HAP prevlačenja, oksidnog prevlačenja i toplinske obrade površine za smanjenje veličine zrna. Postupci pjeskarenja i poliranja poboljšavaju stanični rast i fiksaciju kroz povećanje "sigurnosne" površine. Ovi postupci također mijenjaju debljinu oksida, a s time i biokompatibilnost implantata na bazi titana koji podrazumijevaju oksid na površini. Nadalje, pravilno izvedena toplinska obrada na kisiku ili zraku očito rezultira promjenom sastava oksida i legirnih elemenata prisutnih na površini, a sve to dodatno utječe na biokompatibilnost. S obzirom na tu činjenicu se došlo do saznanja da izvođenjem toplinske obrade na niskoj temperaturi dolazi do obogaćivanja površine titanom i aluminijem kod implantata na bazi titana. Rezultat takvog postupka jest poboljšana povezanost implantata sa stanicama kosti.

Poroznost i valovitost površine implantata može uvelike utjecati na kvalitetu oseointegracije. Uraštavanje kosti u poroznu površinu može stvoriti jaku vezu između okolnog koštanog tkiva i implantata, a osim ostvarenja povećane biomehaničke kompatibilnosti ta pojava također može ostvariti visoku otpornost implantata na opterećenja koja mogu izazvati umor materijala. Porozna površina se može ostvariti klasičnim postupkom pjeskarenja i kemijskim nagrizanjem, ali danas se s obzirom na sve specifičnije zahtjeve kvalitetna poroznost ostvaruje laserskim tehnologijama. Također se u zadnje vrijeme radi na razvoju poroznih biomaterijala koji osim ostvarivanja kvalitetne oseointegracije imaju i nizak modul elastičnosti koji je vrlo blizak iznosu modula elastičnosti kosti, a to znači da se primjenom takvog materijala odmah u startu mogu eliminirati problemi poput "stress shielding" efekta ili olabavljenja implantata. Upravo korištenjem laserske "net-shaping" tehnologije se došlo do saznanja da se utjecajem na poroznost materijala može utjecati i na modul elastičnosti [7].

4.2. Toplinska oksidacija

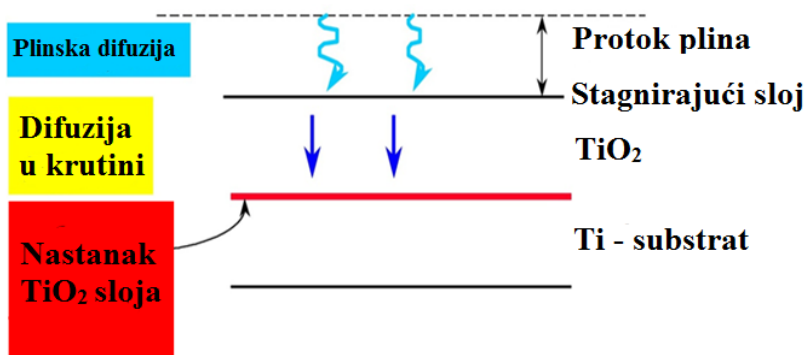
Titan može postojati u nekoliko stabilnih oksidacijskih stanja s obzirom na to da je kisik vrlo topljiv u titanu. Titanov oksid kojeg karakterizira najveća termodinamička stabilnost i negativan iznos Gibbsove slobodne energije za različite oksidacijske medije (voda ili organske molekule) jest upravo TiO_2 . Ovisno o temperaturi žarenja na površini se stvara titanov oksid koji ima rutilnu ili anataznu strukturu kao što je prikazano na slici 4.2.



Slika 4.2. Rutilna i anatuzna struktura titanovog oksida [14]

Kod obje strukture je titanov atom okružen sa šest kisikovih atoma u distordiranoj oktaedarskoj konfiguraciji kristalne ćelije. Kod anatazne strukture je primjetna devijacija od kuta od 90° , a kod rutilne strukture susjedne "oktaedrale" dijele jedan rub duž $\{1\ 0\ 0\}$ ravnine. Rutilni titanovi oksidi (TiO_2) imaju vrlo visoku kompatibilnost u krvnom okruženju u usporedbi s ostalim biomaterijalima [14].

Debljina oksidne prevlake je ovisna o vremenu, temperaturi i tlaku. Karakterizira je vrlo dobra povezanost s površinom, ponekad čak i bolja nego kod CVD i PVD prevlaka. Proces termalne oksidacije je vremenski vrlo efikasan postupak s obzirom na to da se npr. oksidna prevlaka debljine 30 nm može dobiti za 1 sat termalnom oksidacijom na 550°C , dok bi s nekim drugim postupkom (npr. ALD - *Atomic Layer Deposition*) stvaranje prevlake trajalo čak 15 sati. Velika prednost postupka termalne oksidacije jest ta da prekursori nisu potrebni kao kod CVD, PVD ili ALD postupaka, a rezultat toga su puno manji broj nečistoća u prevlaci i niski troškovi.



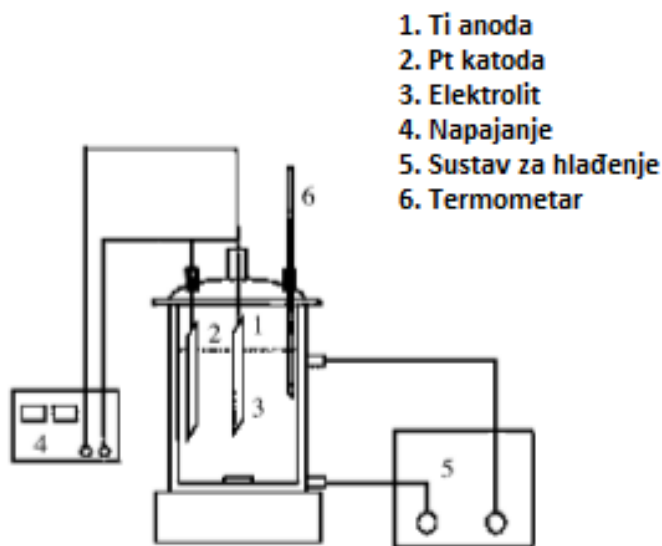
Slika 4.3. Shematski prikaz nastanka TiO_2 sloja [14]

Toplinska oksidacija nastoji poboljšati primarno površinske karakteristike titana i njegovih legura. Oksidacije, poglavito iznad 200°C , rezultira stvaranje kristalinične oksidne prevlake. Povećanjem temperature dolazi do stvaranje još tanje oksidne prevlake što je popraćeno disolucijom kisika ispod same prevlake. Stvaranje kemijski otpornog i mehanički stabilnog oksida je najviše uvjetovano temperaturom i vremenom obrade te uvjetima hlađenja. Povećanje temperature također uzrokuje povećanje tvrdoće, ali i hrapavosti. Neka istraživanja su također pokazala da povećanjem trajanja oksidacije dolazi i do povećanja tvrdoće. Brzina hlađenja je vrlo osjetljiv parametar koji dosta utječe na oseointegraciju i neke mehaničke karakteristike poput adhezivne čvrstoće i trenja. Bez obzira na raznolike utjecaje, proces termalne oksidacije nema apsolutno nikakav negativan efekt na korozijsko ponašanje i biokompatibilnost titanovog materijala. Štoviše, neka ispitivanja su pokazala da dvosatno hlađenje titana u vodi nakon termalne oksidacije rezultira poboljšanim korozijskim svojstvima [14].

4.3. Elektrokemijska prevlačenja

Uz fizikalne i kemijske postupke nanošenja prevlaka postoje i elektrokemijske metode prevlačenja, a anodna oksidacija je najzastupljenija vrsta postupaka. Anodna oksidacija ili elektrokemijsko nanošenje se temelji na procesu elektrolize pri provođenju struje kroz elektrolit (vodene otopine i taline) pri čemu dolazi do kemijskih promjena u elektrolitu.

Anodna oksidacija obuhvaća elektrodne reakcije u kombinaciji s električnim poljem i ionskom difuzijom kisika, što sve zajedno vodi do stvaranja oksidnog filma na anodnoj površini. Anodna oksidacija je dobro utvrđena metoda za stvaranje različitih tipova zaštitnih oksidnih filmova na metalima. Različite kiseline (npr. H_2SO_4 i H_3PO_4) se mogu koristiti kao elektroliti. Glavna tehnološka prednost postupka jest poboljšana adhezivnost i povezivanje, a to je posebno relevantno za primjenu u svemirskoj industriji. Također se može koristiti za povećanje debljine oksida zbog povećanja korozijske otpornosti i smanjenja ionskog otpuštanja i poroznosti prevlaka. Strukturna i kemijska svojstva anodnih oksida značajno ovise o parametrima procesa poput anodnog potencijala, sastava elektrolita, temperature i struje [14].



Slika 4.4. Shematski dijagram opreme za anodizaciju [14]

Glavne reakcije koje vode do oksidacije anode su sljedeće:

1) Na Ti/TiO_x sučelju:



2) Na $\text{TiO}_x/\text{elektrolit}$ sučelju:



3) Na oba sučelja:



Titanovi i kisikovi ioni nastali kroz gore navedene redoks reakcije se kreću kroz oksid potaknuti vanjskim električnim poljem što rezultira nastankom oksidnog filma. Struja će teći i oksidni film će rasti dok god je električno polje dovoljno jako da pokreće ione kroz oksid. Konačna debljina oksidnog sloja je skoro linearno ovisna o korištenom naponu. Ako se koriste preveliki naponi onda oksid prestaje biti dovoljno otporan da spriječi naknadni tok struje što rezultira manje uniformnim i poroznijim oksidnim filmom. Takav proces se naziva anodna oksidacija iskrenjem. Površine koje sadrže Ca i/ili P poboljšavaju oseoindukciju novih kostiju. Iz tog razloga su Ca i P vrlo poželjni elementi za povećanje bioaktivnosti.

Za pravilnu anodnu oksidaciju nužno je poznavati:

- Sastav;
- Temperaturu (najčešće 30...50 °C);
- Vrstu materijala (valjan ili lijevan) i oblik anode;
- Gustoću struje.
- Svojstva kupke: vrsta i koncentracija elektrolita, pH-vrijednost.
- Karakteristike aditiva: sredstva za povećanje vodljivosti, depolarizatori, puferi, inhibitori, sredstva za povećanje sjaja prevlake, itd.

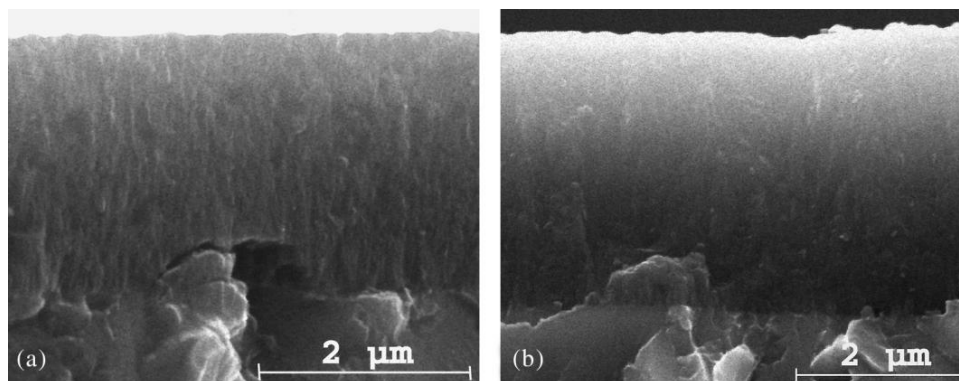
Debljina oksidnog filma nalazi se u rasponu od 10 do 250 nm. Različiti fenomeni (između ostalog najviše i napon) utječu na obojenost površine. Taj fenomen može biti od vrlo praktične primjene za razlikovanje različitih medicinskih uređaja. U tu svrhu su uniformnost i reproduktivnost boja vrlo bitni i često se procesi optimiziraju u tom smjeru [14].



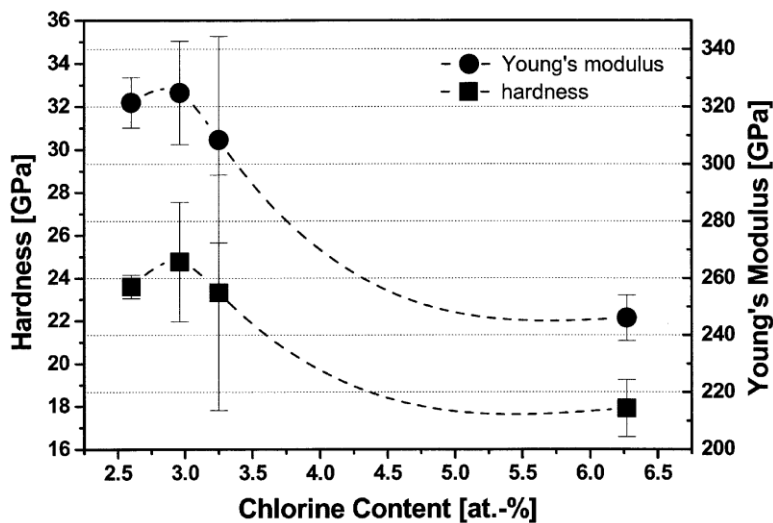
Slika 4.5. Različita obojenja titana nakon postupka anodne oksidacije [15]

4.4. Prevlačenje postupkom PACVD

TiN prevlake izrađene PACVD tehnologijom su potpuno nove prevlake niskog faktora trenja. U literaturi, TiN prevlake izrađene PVD ili CVD postupkom rezultiraju faktorima trenja od 0,4 do 0,8 u dodiru s čeličnim predmetima, dok se faktor trenja kod TiN prevlaka izrađenih PACVD postupkom može smanjiti čak do 0,17. Ovi niski iznosi se mogu najviše pripisati određenoj količini klora u prevlaci koji se nalazi u TiCl_4 prekursoru za PACVD proces. Količina klora direktno utječe na svojstva i izgled prevlake, kao što je i prikazano na slikama 4.6. i 4.7.



Slika 4.6. SEM presjek TiN prevlake koja sadrži (a) 2,6 % i (b) 6,3 % klora [16]



Slika 4.7. Utjecaj količine klora na tvrdoću i modul elastičnosti TiN prevlake [16]

Razvijen je također još jedan karakterističan tip PACVD postupka koji se zove pulsirajući DC (direct current) plazma CVD postupak, kod kojeg se veliki istosmjerni napon dijeli na kontrolirane pulsirajuće intervale i intervale pauze. Pulsirajući intervali stvaraju plazmu koja omogućuje depoziciju. Nadalje, podešavanjem trajanja pulsirajućih intervala i intervala pauze moguće je koristiti dovoljno visok napon kako bi se dobila dobra svojstva prevlaka bez pretjeranog grijanja substrata.

Titan nitrid je jedna od prvih prevlaka uspješno dobivenih PACVD postupkom prevlačenja. Prevlaka posjeduje izričito industrijski prihvatljiva fizička i mehanička svojstva, što uključuje visoku tvrdoću, otpornost na trošenje i kemijsku inertnost. Smanjenje trenja između alata i uzorka rezultira smanjenjem zagrijanosti površine i povećanjem životnog vijeka alata. TiN se može prevlačiti na 300 °C pomoću PACVD postupka, ali snižavanjem temperature se ostvaruje veći sadržaj klora u prevlaci ukoliko se TiCl_4 koristi kao prekursor. Visok udio klorida osim na gore navedene značajke također utječe na otpornost prema koroziji. Korištenjem vodika se može smanjiti koncentracija Cl na 1 % pri 200 °C [16].

Karakteristike prevlake:

- mikrotvrdoća 2500 HV0,025,
- debljina sloja 1-6 μm ,
- koeficijent trenja $\mu = 0,4$,
- temperatura prevlačenja $\vartheta = 150\ldots 600$ °C,
- radna temperatura $\vartheta = 600$ °C,
- zlatna boja prevlake.



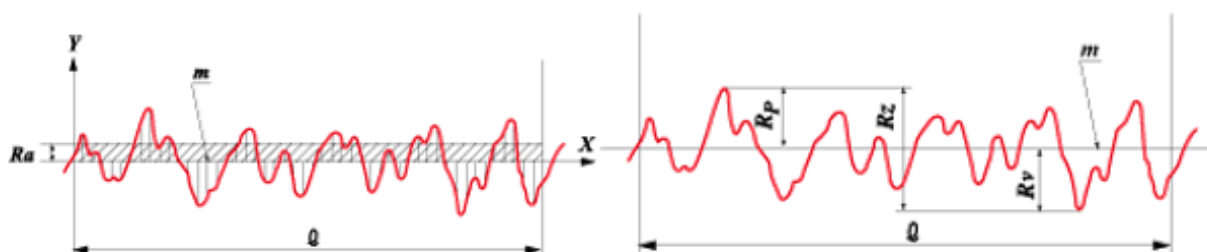
Slika 4.8. *Primjer TiN prevlake na alatu [17]*

5. KARAKTERIZACIJA POVRŠINA TITANOVIH LEGURA

5.1. Ispitivanje hrapavosti topografije površina

Hrapavost površine se najčešće izražava preko amplitudnih parametara koji opisuju varijacije po visini profila i koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi. Glavni parametri hrapavosti površine jesu sljedeći:

- **Srednja linija profila, m** - linija koja sječe profil p tako da je u granicama referentne duljine l zbroj kvadrata udaljenosti y svih točaka profila od srednje linije jednak minimumu.
- **Srednje aritmetičko odstupanje profila, R_a** - srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila y u granicama referentne duljine l .
- **Prosječna visina neravnina, R_z** (mjerena u deset točaka) - srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti visine 5 najviših izbočina i dubine 5 najdubljih udubina u granicama referentne duljine l .
- **Najveća visina profila, R_y (R_{max})** - razmak između dvaju pravaca, paralelnih sa srednjom linijom profila m , odnosno razlika između najviše i najniže točke profila p unutar referentne duljine.
- **Najveća visina izbočine profila, R_p**
- **Najveća dubina izbočine profila, R_m** [18]



Slika 5.1. Amplitudni parametri hrapavosti [18]

5.2. Ispitivanja mikrostrukture

Analiza mikrostrukture materijala uobičajeno se provodi primjenom svjetlosne i skenirajuće elektronske mikroskopije. Svjetlosna mikroskopija se primjenjuje do povećanja 1000 puta na prethodno metalografski pripremljenim uzorcima.

Scanning elektronski mikroskop (SEM) je idealan uređaj za snimanje prijelomnih površina svih vrsta materijala (metali, tekstil, prirodni materijali itd.). Njegovom primjenom uspješno ulazimo u svijet bio-, nano- i mikrotehnologije. Koristeći elektrone umjesto svjetlosnih fotona dobiva se puno bolja rezolucija, a zbog toga što se elektroni odbijaju od prijelomne površine u vremenskom slijedu dobiva se odlična dubinska oštrina, tako da slika djeluje trodimenzionalno. Dodatno je kod SEM-a moguća i analiza kemijskog sastava prijelomne površine registriranjem rentgenskog zračenja prijelomne površine.

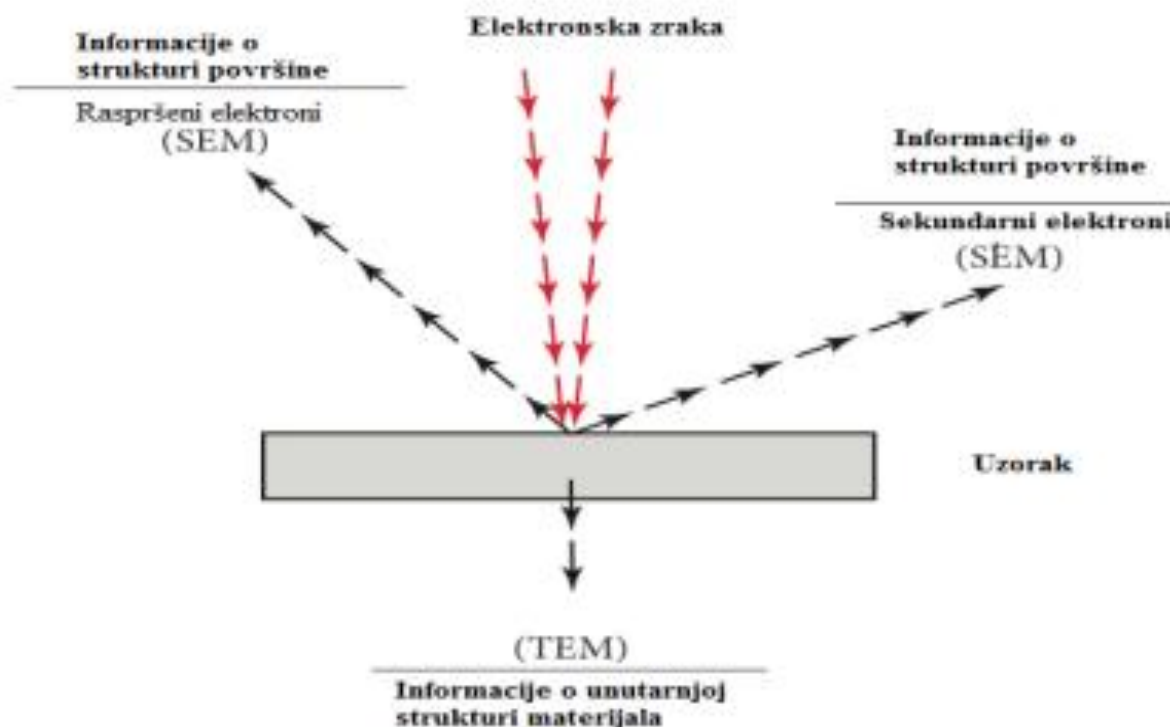


Slika 5.2. Skenirajući elektronski mikroskop [19]

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) jedna je od najčešće korištenih metoda u karakterizaciji površine materijala. SEM uređaji rade na povećanjima od 10 do preko 500 000, pa osim morfologije mogu poslužiti i za otkrivanje informacija o kemijskom sastavu materijala blizu njegove površine. U standardnom SEM ispitivanju generira se snop primarnih elektrona fokusiran u točku promjera oko 5 nm, s energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50 keV. U slučaju neelastičnog rasipanja primarni elektroni predaju dio svoje energije elektronima u materijalu, čime se stvaraju uvjeti za njihovu emisiju u vidu sekundarnih elektrona koji obično

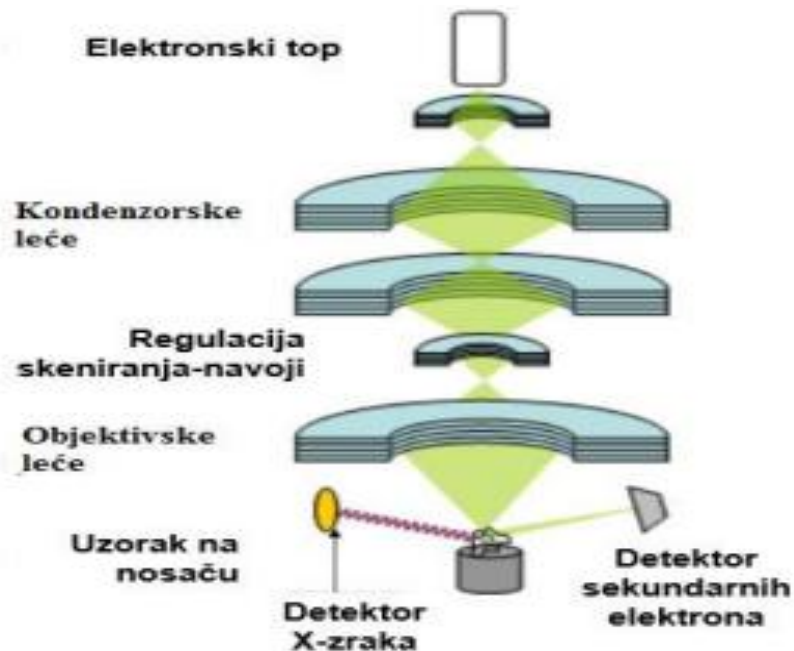
imaju energiju manju od 50 eV. Dio neelastično predane energije primarnih elektrona dovodi i do pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljuski atoma, a tako pobuđeni atomi vraćaju se u osnovno stanje (snopom fotona X zračenja). Dio elastično rasutih primarnih elektrona vraća se iz materijala kroz površinu (s vjerojatnošću koja je proporcionalna atomskom broju) [20].

SEM sustav formira sliku detektiranjem svih spomenutih tipova zračenja koje se javljaju kao rezultat interakcije primarnog elektronskog snopa s materijalom. Detektori sekundarnih elektrona su standardna oprema svih SEM-ova, a rijetko su prisutni detektori za sve signale. Kod tipičnog SEM uređaja elektroni se uz pomoć toplinske emisije izbacuju iz elektronskog topa koji sadrži katodu od volframa. Volfram je pogodan jer je jeftin i ima najvišu temperaturu tališta od svih metala te se može zagrijati tako da emitira elektrone.



Slika 5.3. Elektroni kod SEM-a [20]

Elektronska zraka energije od 0,2 keV do 40 keV se fokusira uz pomoć kondenzatora na točku promjera od 0,4 nm do 5 nm. Zraka prolazi kroz parove skenirajućih namotaja koji su obično u zadnjoj leći (otklanjaju zrake u x i y osi tako da mogu skenirati duž kvadratnog područja uzorka) [20].

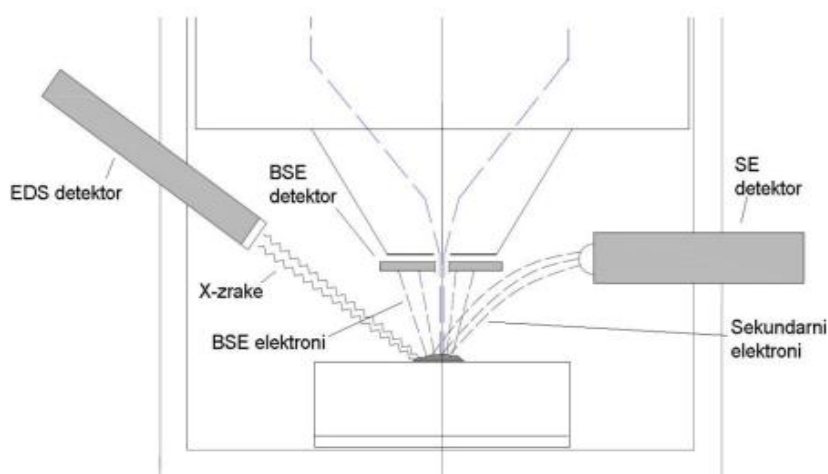


Slika 5.4. *Princip rada SEM-a* [20]

Skeniranje površine se ostvaruje prelaženjem uskog snopa primarnih elektrona preko površine uzorka. U svakoj točki uzorka u interakciji atoma primarnog snopa i atoma uzorka dolazi do stvaranja signala koji se detektira. Signal se mapira na ekranu, a svaka točka interakcije odgovara posebnoj slici na ekranu. Oštrina slike ovisi o jačini signala s uzorka (energija sekundarnih elektrona). Upadni elektroni se vraćaju bilo kao primarno raspršeni prema natrag (backscattered electrons) ili kao sekundarno raspršeni koji se najviše koriste za istraživanje površine. Sekundarni elektroni su niskih energija tako da samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Podatak prema natrag raspršenih elektrona ovisi o rednom broju atoma, tako da to dodatno može poslužiti za kemijsku analizu. Najlakše se detektiraju sekundarni elektroni jer su vrlo brojni i malih energija.

Skenirajući elektronski mikroskop može koristiti tri osnovna tipa detektora:

- SE (engl. *Secondary Electron*) - detektor sekundarnih elektrona;
- BSE (engl. *Back Scatter Electron*) - detektor povratnog raspršenja;
- EDS (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*) - energijsko disperzivni spektrometar.



Slika 5.5. Prikaz tri osnovna tipa detektora [20]

Prednosti SEM-a jesu sljedeće:

- Rezolucija - sposobnost da se "vide" veoma mali objekti;
- Dubina polja - sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini ostanu u fokusu;
- Mikroanaliza - sposobnost da se analizira sastav uzorka;
- Jednostavan je za upotrebu s "user-friendly" interface-om;
- Većina aplikacija zahtijeva minimalnu pripremu uzorka;
- Generira podatke u digitalnom obliku što je od velike važnosti za prijenos i manipulaciju podataka [20].

Nedostaci SEM-a jesu sljedeće:

- Uzorci moraju biti čvrsti i moraju stati u mikroskopsku komoru;
- Uzorak mora biti stabilan u vakuumu. Tekući uzorci i materijali koji sadrže vodu ne mogu se ispitivati u konvencionalnom SEM-u. Za to se koriste specijalizirani SEM-ovi. Praškasti uzorci se moraju fiksirati na supstrat držača tako da ne zagade SEM komoru;
- Materijali koji nisu vodljivi moraju se montirati na vodljivi uzorak i prevući tankim vodljivim filmom kao npr. Au, Pt, Pd...;
- EDS detektori na SEM-u ne mogu detektirati lake elemente (H, He i Li);
- Potrebna je posebna obuka za upravljanje SEM-om;
- SEM se mora postaviti u prostoriju u kojoj nema električnog i magnetskog djelovanja te utjecaja vibracija;
- Mali rizik od izlaganja radijaciji;
- SEM je vrlo skup.

Najčešća primjena SEM-a nalazi se u sljedećim područjima:

- Područje tekstilne znanosti - istraživanje vlakana i tekstilnih materijala;
- Forenzika - analiza tragova pucanja (GSR čestica - mikroskopske čestice koje nastaju isključivo kod pucanja) gdje se utvrđuju i morfološki oblik i kemijski sastav svake pojedine analizirane GSR čestice;
- Strojarsvo - fraktografija (analizom prijelomne površine pokušava se utvrditi uzrok loma;
- Biologija, medicina i stomatologija - promatranje svijeta bakterija i virusa, makromolekula, stanica i mnogih pojedinosti strukture organizma;
- Različite geološke discipline (mineralogija, petrologija, kristalografija, paleontologija);
- Fizika, kemija i elektrotehnika;
- Industrija stakla, keramike i porculana;
- Prehrambena industrija;
- Arheologija i zaštita spomenika kulture itd.

EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) je analitička metoda koja se koristi za analizu kemijskih elemenata prisutnih u nekom uzorku, odnosno za kemijsku karakterizaciju uzorka. Princip rada se osniva na činjenici da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koja daje jedinstvenu kombinaciju vrhova za njegov rendgenski spektar. Kako bi se potaknula emisija karakterističnih rendgenskih zraka iz uzoraka, rendgenska zraka visoke energije se upućuje na uzorak. Detektor je zapravo dioda koja pretvara energiju rendgenskih zraka u električni naboj proporcionalan energiji tih X-zraka. Pretvorba se odvija vrlo brzo što znači da je moguće provoditi mjerenje u realnom vremenu.

EDS se najčešće koristi u svrhu:

- Provođenja linijske analize;
- Provođenja kvalitativne analize;
- Provođenja kvantitativne analize;
- Dobivanja spektra elemenata;
- Mappinga [20].

5.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC - tehnike, engl. direct current technics) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC - tehnike, engl. alternating current technics).

5.3.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

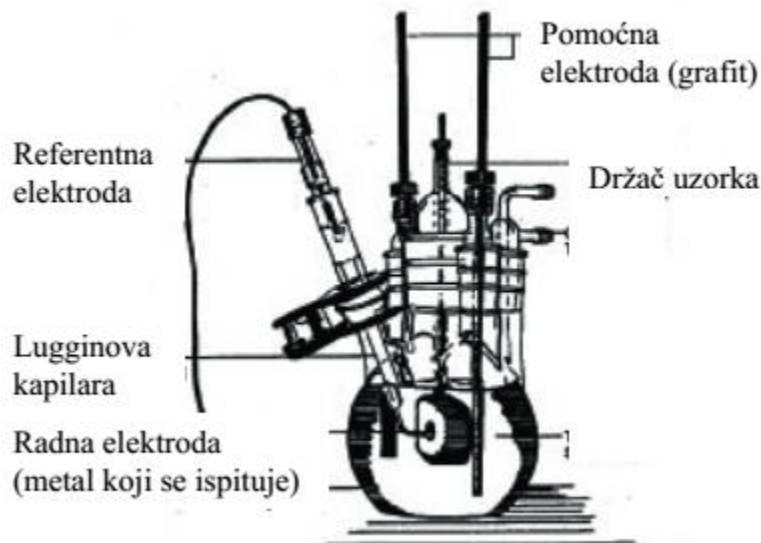
Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC - tehnika upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potencijostatička i galvanostatička polarizacija). Potencijostatička polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja - potencijostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke polarizacije na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potencijostat ili galvanostat. Slika prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.

Radna elektroda je ispitni uzorak pripremljen u obliku valjka promjera 16 mm, što odgovara veličini držača elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm^2 .

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda (ZKE) standardnog elektrodnog potencijala $+0,242 \text{ V}$ u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi.

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda [21].



Slika 5.6. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [21]

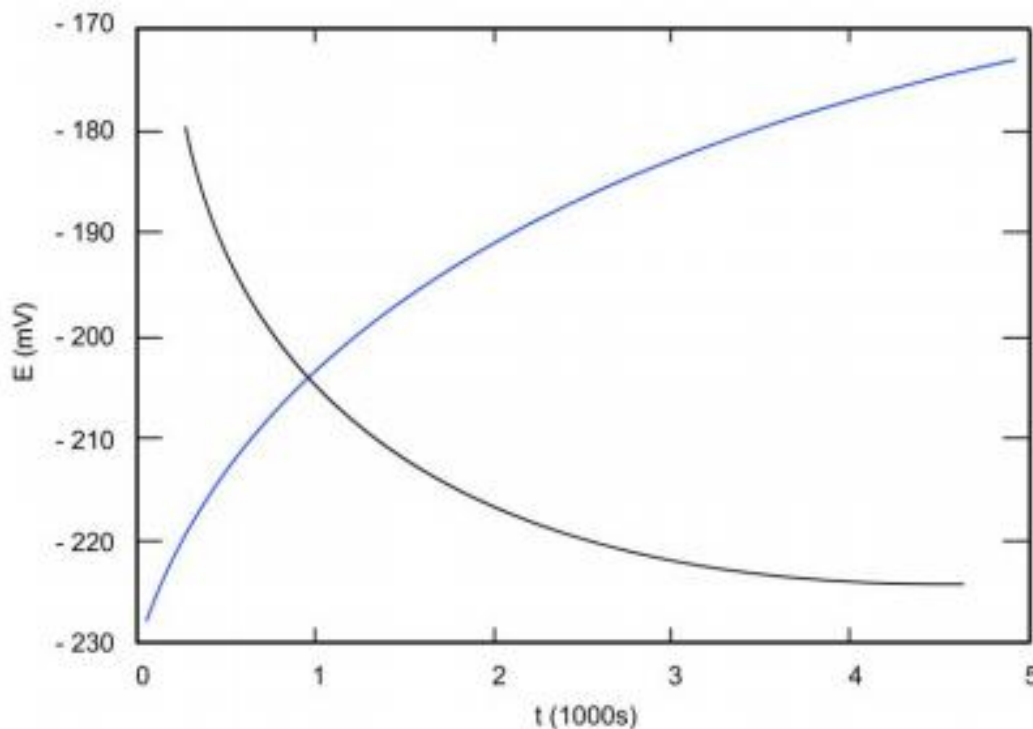
5.3.1.1. Određivanje korozijskog potencijala

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati u ovisnosti o vremenu ispitivanja. Krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 5.7, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje.

Nakon određenog vremena uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, odnosno anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} moguće je dobiti podatke o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju. Tumačenje rezultata elektrokemijskih ispitivanja je sljedeće

- Pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini);
- Negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost, tj. na otapanje (koroziiju);
- Ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim onda dolazi do spontane pasivacije [21].

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom.



Slika 5.7. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [21]

5.3.1.2. Linearna polarizacija

Metoda linearne polarizacije se zasniva na potenciodinamičkoj polarizaciji. Polarizira se u užem području potencijala otvorenog kruga od -20 do 20 mV brzinom polarizacije od 0,199 mV s⁻¹. Ova metoda je ujedno i nedestruktivna što znači da ne dolazi do razaranja površine ispitivanog uzorka u elektrolitu.

Polarizacijski otpor (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (ispitni materijal) u drugu (elektrolit) i obratno. Prema Mansfeldu odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala je linearan te se vrijednost polarizacijskog otpora R_p određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (5.1.):

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E}{\Delta j_{corr}} \quad (5.1)$$

gdje je:

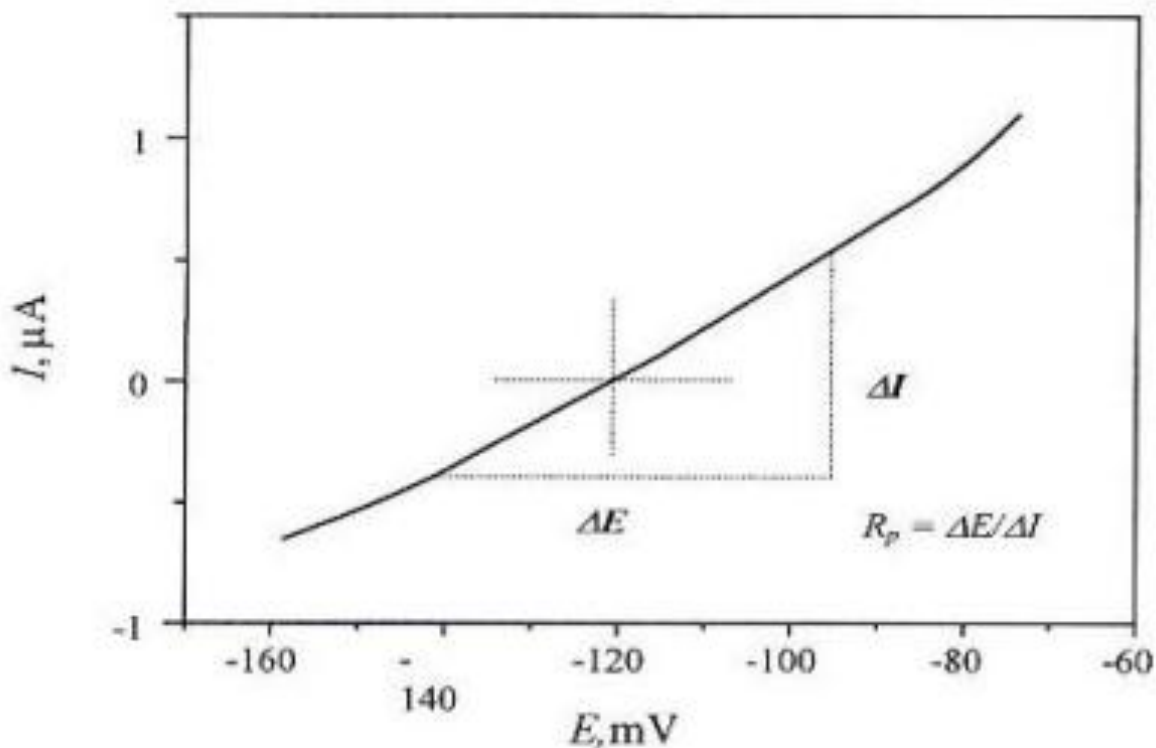
R_p - polarizacijski otpor, $k\Omega \text{ cm}^2$

S - površina radne elektrode, cm^2

E - potencijal, mV

I - jakost struje, A

Postupak određivanja polarizacijskog otpora za vrijednost potencijala u blizini korozijskog potencijala prikazan je na slici 5.8. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost ispitnog uzorka u elektrolitu u kojem se nalazi [21].



Slika 5.8. Određivanje polarizacijskog otpora R_p prema Mansfeldu [22]

5.3.1.3. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pittinga u primijenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom se mogu uspoređivati i efekti zaštite metala od korozije, npr. inhibitorima.

Eksperimentalno se metoda izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično 1 nA/cm^2), a zatim se prekidom eksperimenta potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobiva kao rezultat eksperimenta prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protječe između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode.

Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pittinga E_{pit} (ukoliko do pojave pittinga dolazi) raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje koja se zapaža u fazi kretanja potencijala po anodnom pravcu.

Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pittinga evidentna, nastaje histerezo odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala u povratnom smjeru javlja veća struja, a to vodi do formiranja tzv. histerezne petlje. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije ili zaštitni potencijal za pitting koroziju E_{zpit} . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije metalni materijal neće podleći pitting koroziji u primijenjenoj sredini.

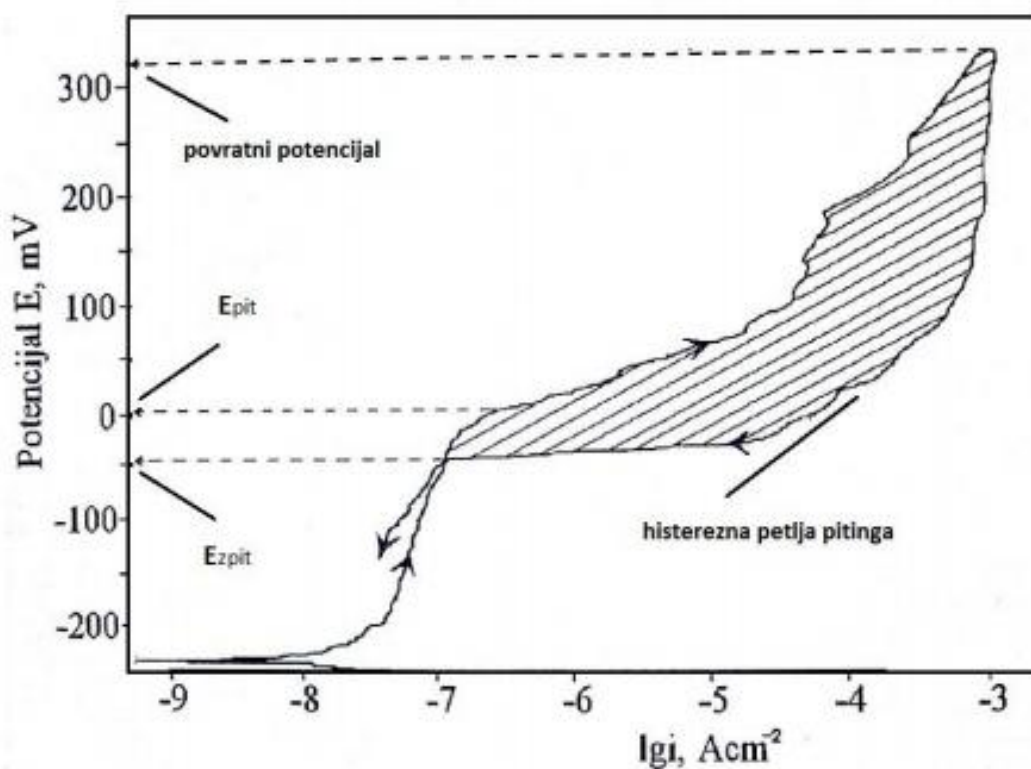
Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pittinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, onda je tendencija ispitivanog uzorka u primijenjenom elektrolitu ka nastajanju pitting korozije mala. Ako je zaštitni potencijal (E_{zpit}) pozitivniji od potencijala pittinga (E_{pit}), onda tendencija prema pittingu ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pittinga, onda će u primijenjenom elektrolitu doći do pojave pittinga na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju se može grubo procijeniti da veće histerezo odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje na veću sklonost prema pitting koroziji uzorka u datom elektrolitu.

Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti prema pitting koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Npr. poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni pitting koroziji pokazuju istu sklonost i prema koroziji u procjepu.

Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pittinga i potencijala repasivacije, pitting korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko je počela), ali novi pitovi neće nastajati. Ovo je značajan zaključak koji ukazuje da metalni materijali skloni pitting koroziji moraju prije upotrebe u agresivnoj korozivnoj sredini biti pažljivo mehanički obrađene površine, tj. na njihovoj površini ne smije biti oštećenja, ogrebotina i rupica jer bi ta mjesta bila potencijalne lokacije za razvitak pitting korozije, odnosno korozije u procjepu.

Na slici je prikazan izgled eksperimentalno određenog dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pittingu.

Iz opisa i objašnjenja metode cikličke polarizacije jasno je da tumačenje dijagrama cikličke polarizacije ima kvalitativne domete. Postoje egzaktnije metode za određivanje veličine potencijala repasivacije, ali to su mahom aparativno složenije i sporije metode [21].



Slika 5.9. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pittingu [21]

5.3.1.4. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerovoj jednadžbi (1) temeljenoj na jednadžbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) \pi F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha \pi F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (5.2)$$

gdje je:

j - gustoća struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

j_0 - gustoća struje izmjene

η - prenapon, $\eta = E - E^0$ [mV]

z - broj elektrona

F - Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$

R - opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T - termodinamička temperatura [K]

α - koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler Volmerova jednadžba poprima sljedeći oblik (2):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) \pi F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (5.3)$$

koji se logaritmiranjem prevodi u oblik (3):

$$\eta = \frac{-2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303 RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (5.4)$$

koji se može pisati i u sljedećem obliku (4):

$$\eta = a + b * \log j - \text{Tafelova jednadžba} \quad (5.5)$$

gdje su:

$$a_a = \frac{-2,303 RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0; \quad (5.6) \quad a_k = \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (5.7)$$

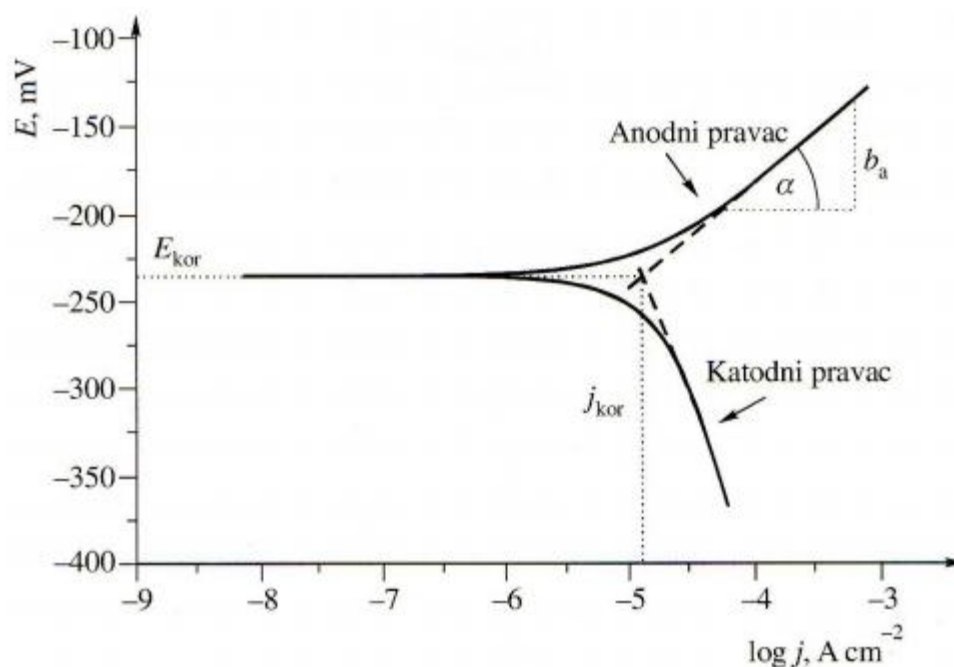
$$b_a = \frac{2,303 RT}{zF(1 - \alpha)}; \quad (5.8) \quad b_k = \frac{2,303 RT}{\alpha zF} \quad (5.9)$$

b_a - nagib anodnog Tafelovog pravca

b_k - nagib katodnog Tafelovog pravca

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$).

Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala (Slika 5.10.) [21].



Slika 5.10. Prikaz Tafelove ekstrapolacije [21]

5.3.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća I. Epelboin i suradnici uvode u elektrokemijska mjerenja određivanje polarizacijskog otpora pomoću AC - tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Danas se EIS koristi kao praktičan alat za istraživanje korozije, poluvodiča, baterija, elektrodpozicija i elektroorganskih sinteza. Pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika) dolazi do narušavanja sustava što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njezine okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz - 1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije.

Amplituda - visina izmjenično promjenjivog signala.

Frekvencija - broj titraja u sekundi [$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$].

Fazni pomak - pomak signala u vremenu u odnosu na referentni signal.

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I * R \quad (5.10)$$

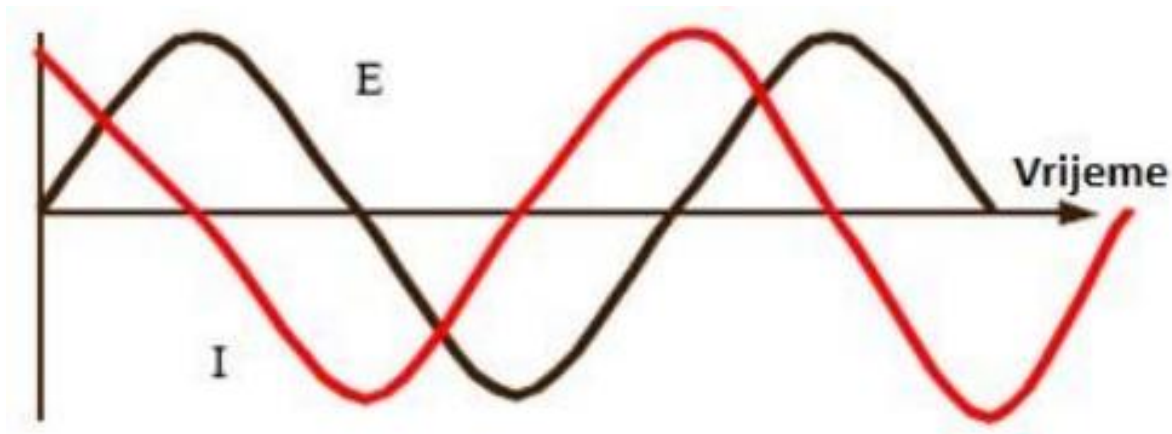
gdje je E potencijal, I struja, a R otpor.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule pa je stoga analogna jednadžba:

$$E = I * Z \quad (5.11)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Kako su korozijski procesi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja je razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidalnog signala ΔE mora biti vrlo mala ($|\Delta E| < 10 \text{ mV}$), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan. Tijekom mjerenja elektroda može biti na korozijskom potencijalu ili polarizirana. Slika prikazuje tipičnu sinusoidalnu krivulju potencijala E kroz dati krug i rezultirajuću struju I . Krivulje za E i I se razlikuju po amplitudi i po vremenu su pomaknute jedna od druge, tj. nisu u fazi [21].



Slika 5.11. Sinusoidni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I) [21]

Strujni sinusoidni val se može opisati jednačbom:

$$I(t) = A * \sin(\omega t + \varphi) \quad (5.12)$$

$I(t)$ - trenutna struja

f - frekvencija [Hz]

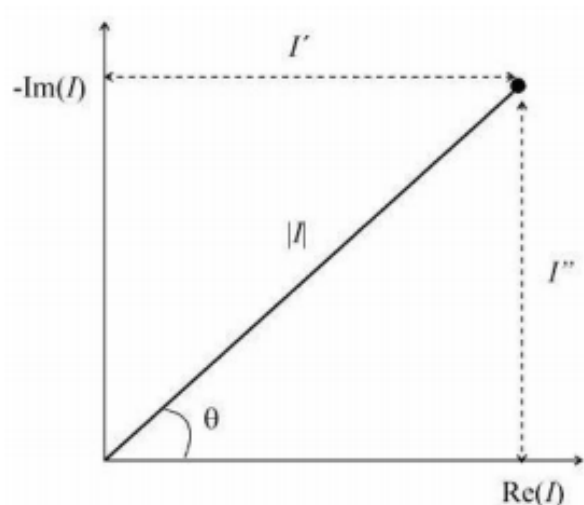
A - maksimalna amplituda

t - vrijeme

ω - frekvencija [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$] ($\omega = 2\pi f$)

φ - fazni kut

Vektorska analiza omogućava prikladnu metodu karakterizacije AC krivulja. Ona opisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor se može grafički opisati (Slika) kao vektor definiran faznim kutom (θ) i veličinom struje (I) te osima koje su definirane kao realna (I') i imaginarna (I''). U numeričkoj analizi vektori se prikazuju kompleksnim brojevima.



Slika 5.12. Vektor opisan realnim I' i imaginarnim I'' koordinatama [21]

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog i strujnog vala definirana je s obzirom na referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je 90° van faze. AC strujni vektor se tako može definirati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad \text{gdje je} \quad j = \sqrt{-1} \quad (5.13)$$

Impedancijski vektor je moguće izračunati na način:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (5.14)$$

pa slijedi:

$$Z_{uk} = Z' + Z''j \quad (5.15)$$

Prema slici apsolutna vrijednost impedancije, tj. radijus vektor je:

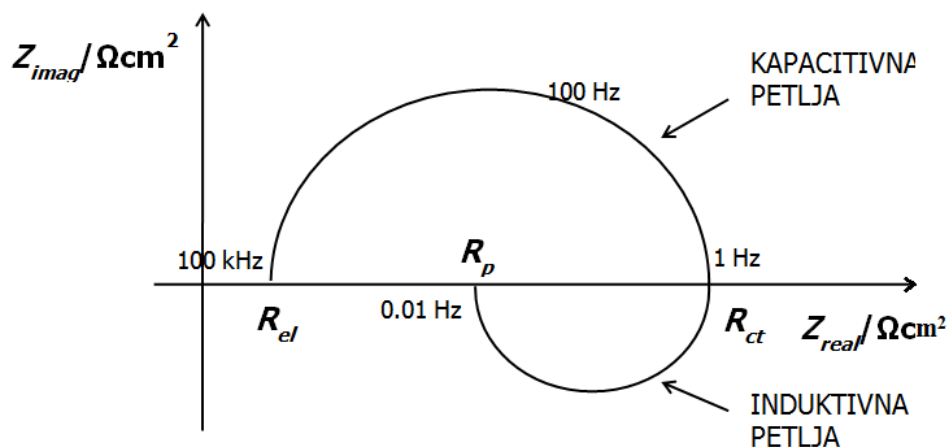
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (5.16)$$

a fazni kut je:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (5.17)$$

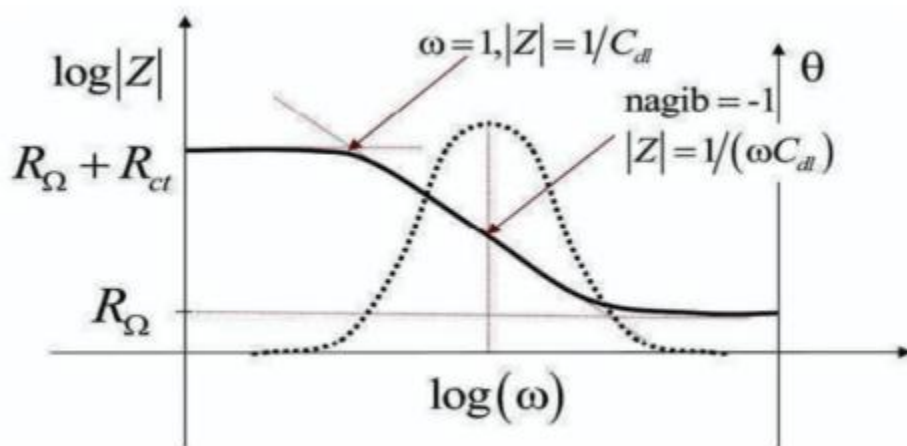
Nakon završenog eksperimenta, dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima, a neki od njih su Nyquistov prikaz i Bodeov dijagram.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag} u odnosu na realnu komponentu Z_{real} , za svaku pobudnu frekvenciju. Nyquistov dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita, R_{el} , pri srednjim otpor prijenosa naboja (engl. *charge transfer resistance*), R_{ct} , a pri najnižim polarizacijski otpor R_p . Na slici je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 5.13. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [23]

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji daje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $\log |Z|$ i faznog kuta φ o logaritmu frekvencije f . Pri nižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor R_p , a pri višim frekvencijama otpor elektrolita R_{el} , dok fazni kut postiže svoj maksimum pri srednjim vrijednostima frekvencije. Također, kod srednjih vrijednosti frekvencija krivulja ima oblik pravca s nagibom -1. Bodeov dijagram je dobra nadopuna Nyquistovom i koristan je u slučaju velike disperzije točaka kada je otežano prilagođavanje eksperimentalnim podacima Nyquistovog polukruga. Na slici 5.14. prikazan je Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 5.14. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [23]

Iz rezultata dobivenih metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao otpor elektrolita, polarizacijski otpor, otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit, kapacitet dvosloja koji daje informacije o fenomenima adsorpcije ili desorpcije, debljini dvosloja i slično.

Osnovna teorijska prednost EIS-a jest da omogućava korištenje čistog električnog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije je da se teorija AC kruga može iskoristiti za karakteriziranje elektrokemijskog sustava. Jednom kada se odabere određeni model mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima električnog kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga. Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njegovom mehanizmu. Brzina korozije može se izračunati iz polarizacijskog otpora ili iz otpora prijenosu naboja. Karakterizacija apsorpcije/desorpcije i formiranje filma na površini elektrode može se odrediti iz njihovih kapaciteta. Međutim, dobru interpretaciju podataka nije jednostavno provesti i potrebno je određeno iskustvo u mjerenjima [23].

6. KARAKTERISTIKE TiN PREVLAKE

6.1. Adhezivnost TiN prevlake

Adhezivnost ili prionjivost prevlake definira se kao stanje u kojem su dvije površine (različitih materijala) povezane uslijed kemijskih ili mehaničkih veza.

Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge su;

- fundamentalna veza - suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini;
- termodinamička adhezijska veza - promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka/podloga;
- praktična adhezijska veza - sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge, bez obzira na početak loma - mjeri se eksperimentalnim postupcima.

Normom VDI 3198 propisano je ispitivanje utiskivanjem uz primjenu tvrdomjera Rockwell C. Postupak se sastoji od prodiranja dijamantnog indentora u obliku stošca u površinu prevučenih slojeva koji potiče veliku plastičnu deformaciju podloge i prijelom prevučenih slojeva [18].

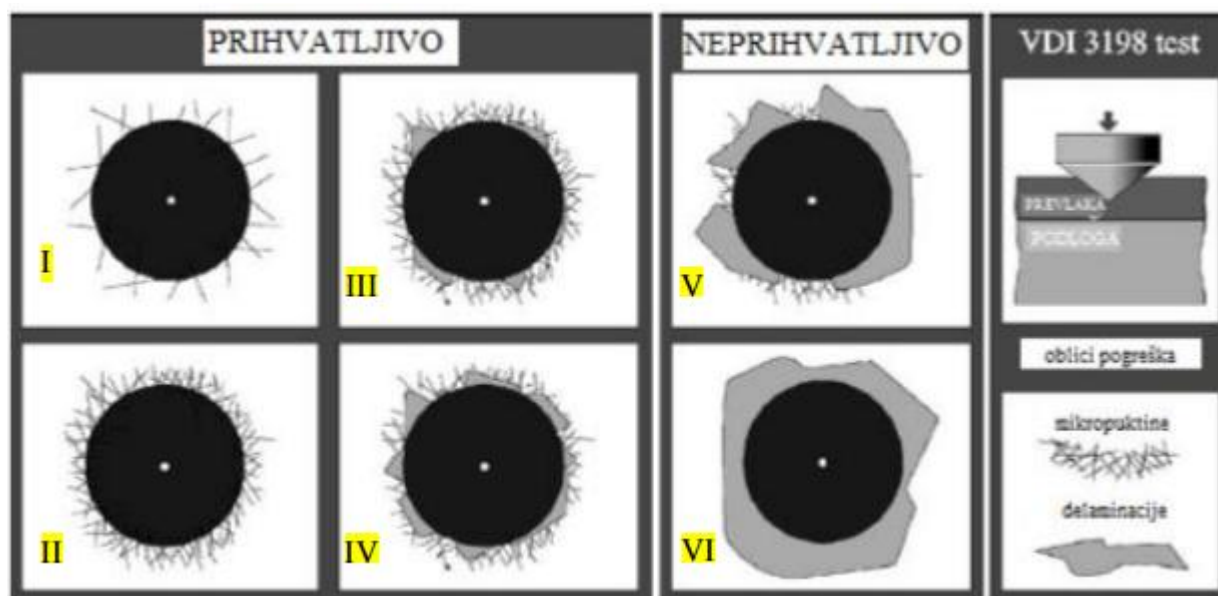


Slika 6.1. Ispitivanje adhezivnosti na Rockwell-ovom tvrdomjeru [18]

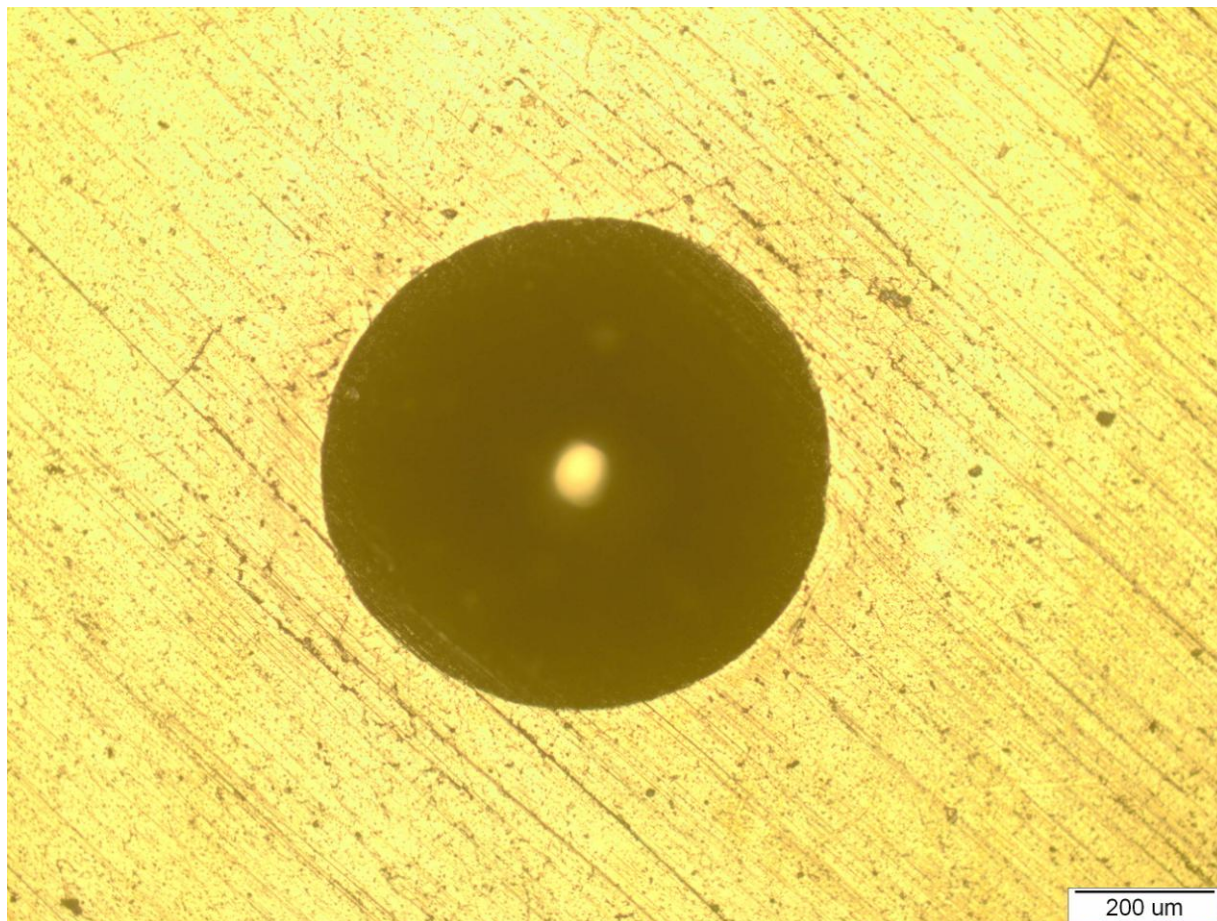
Parametri Rockwell-ove metode:

- indentor - dijamantni stožac (vršni kut 120° , radijus zaobljenosti 0,2 mm);
- preopterećenje 10 kg;
- ukupno opterećenje 150 kg.

Na slici su prikazane 4 vrste tekstura izgleda oblika otiska koje garantiraju jake veze između prevlake i osnovnog materijala. Prevlake s otiscima indentora oko kojih se pojavljuju pukotine bez ljuštenja su prihvatljive. Pojava ljuštenja (otisci V i VI) nije prihvatljiva i ukazuje na slabu adhezivnost prevlake [18].



Slika 6.2. Ocjena adhezivnosti prevlake prema normi VDI 3198 [18]



Slika 6.3. Izgled otiska za određivanje adhezivnosti prevlake TiN na leguri Ti6Al4V
[18]

6.2. Debljina TiN prevlake

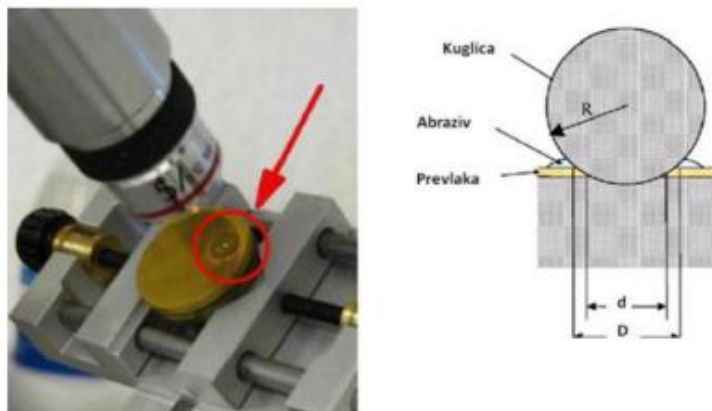
Primjenom postupaka prevlačenja PACVD metodom dobivaju se prevlake čije se debljine mjere u nekoliko μm . Kako bi se olakšao postupak mjerenja debljina nanošenih slojeva koristi se uređaj "kalotester" koji je prikazan na slici. Upotreba ovog uređaja vrlo je jednostavna i brza.



Slika 6.4. TRIBOtechnic Calotester [24]

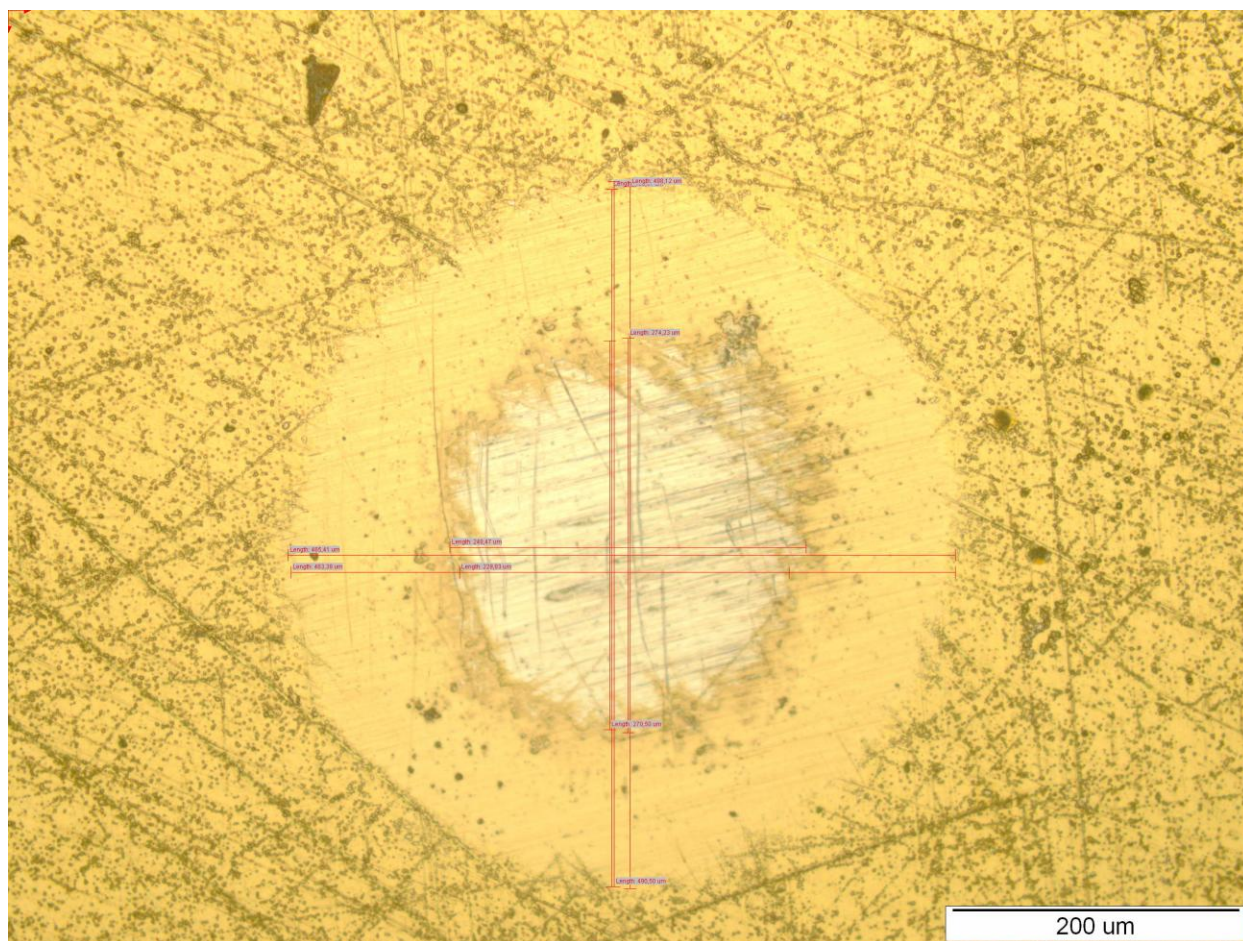
Princip rada se zasniva na primjeni čelične kugle zadanog promjera i mase koja pritiskom i rotacijom pri željenom broju okretaja u kontaktu s površinom radnog komada troši prevlaku. Nakon određenog vremenskog trajanja rotacije proces se prekida i na radnom komadu nastaje trošenje u obliku kalote. Mjere se promjeri kalote i pomoću formule (1) računa se debljina prevlake [24].

$$e = \frac{D^2 - d^2}{8R} \quad (6.1)$$



Slika 6.5. Određivanje debljine prevlake kalotestom [24]

Mjerna mjesta se poslije provedenog ispitivanja snimaju na svjetlosnom mikroskopu te se mjere promjeri otisaka kalotesta.



Slika 6.6. *Otisak kalotesta i očitani promjeri istrošene prevlake snimljeni svjetlosnim mikroskopom [18]*

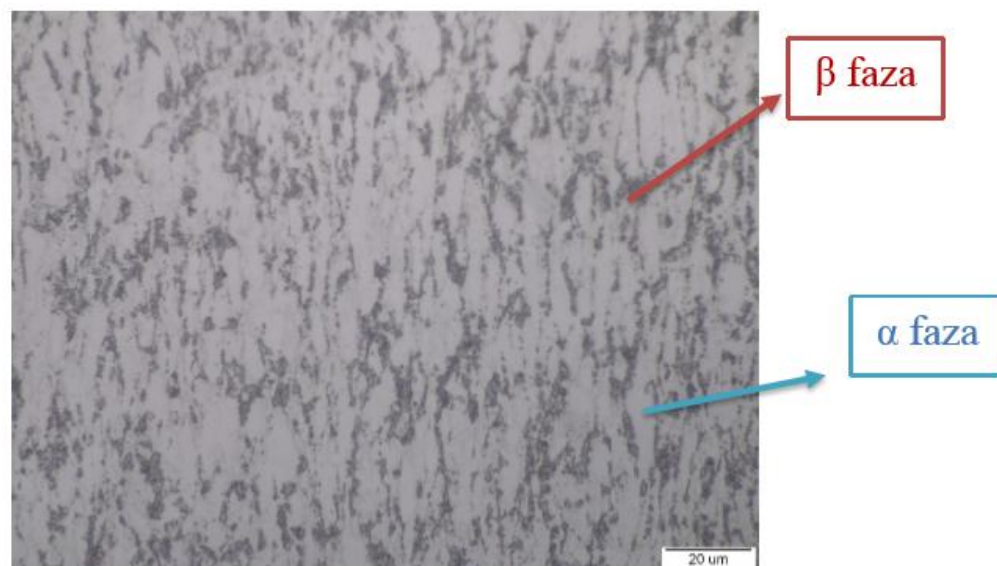
Mjerenja promjera otiska se provode u vertikalnom i horizontalnom smjeru, a debljina prevlake određena je srednjim vrijednostima promjera traga trošenja kalotestom. Iz prethodno provedenih ispitivanja kalotestom na Fakultetu strojarstva i brodogradnje određena je srednja debljina prevlake koja iznosi [18]:

$$e = 2,11 \mu m.$$

6.3. Mikrostruktura TiN prevlake

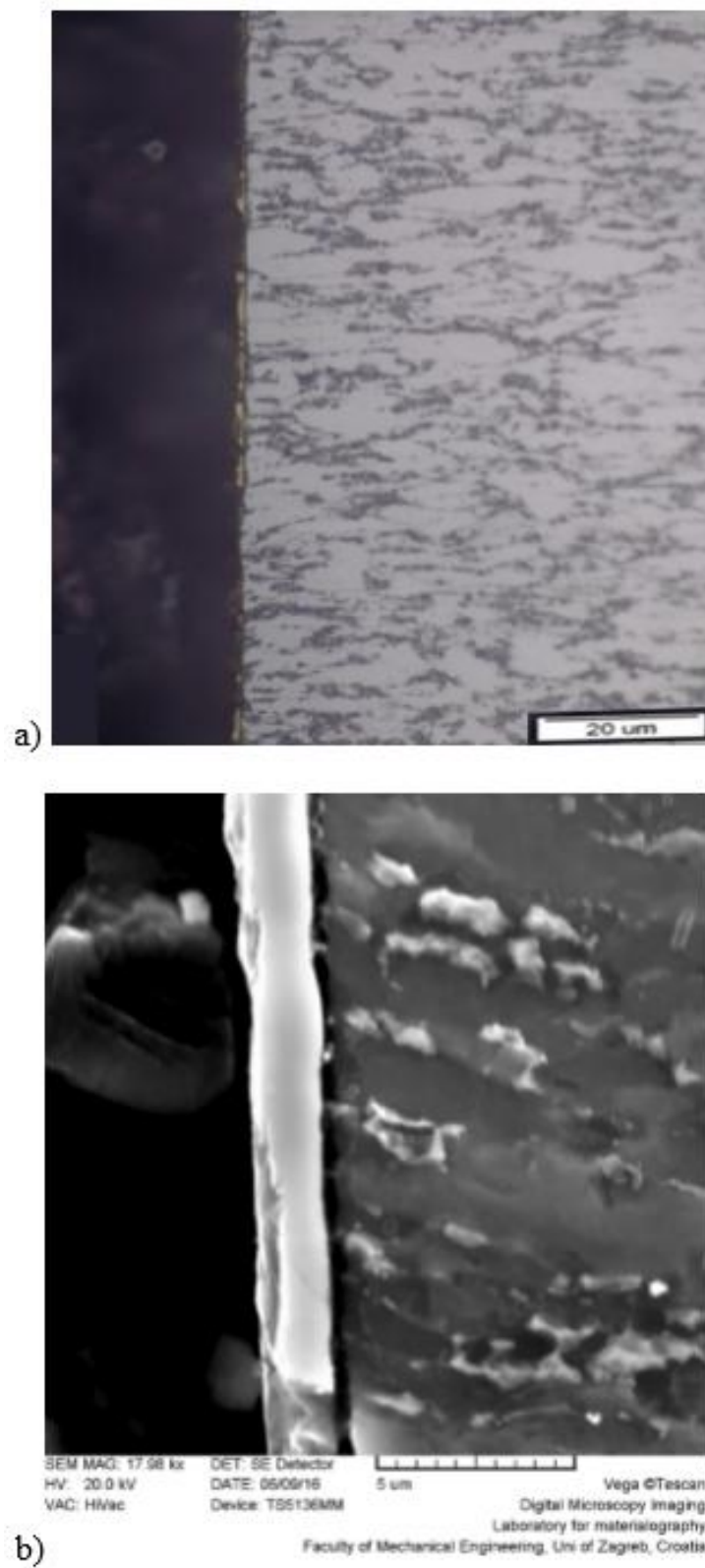
Uzorci predviđeni za analizu mikrostrukture se uobičajeno moraju rezati na metalografskoj rezalici i zaliti u polimernu masu. Nakon brušenja i poliranja uzorak se mora nagrizzati uz pomoć određene kiseline, npr. 4%-tne dušične kiseline, HNO_3 (Kroll reagens) u slučaju Ti6Al4V uzorka prevučenog TiN prevlakom.

Analiza mikrostrukture na neprevučenom uzorku izvršena je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje uz pomoć svjetlosnog mikroskopa pri povećanju 1000:1. Iz slike se može jasno uočiti dvofazna mikrostruktura legure Ti6Al4V. Matrica je α faza svijetle boje (s HCP jediničnom ćelijom), a tamnija područja su β faza (s BCC jediničnom ćelijom).



Slika 6.7. Jezgra Ti6Al4V legure pri povećanju 1000:1 na svjetlosnom mikroskopu [18]

Za analizu prevlake TiN svjetlosna mikroskopija nije dovoljna zbog jako male debljine prevlake. Stoga je rub ispitnog uzorka analiziran na SEM mikroskopu. Na prikazu mikrostrukture na svjetlosnom mikroskopu nazire se samo djelomično prijanjanje prevlake na leguru Ti6Al4V, ali još uvijek se ne može dovoljno jasno vidjeti struktura i povezanost prevlake TiN s podlogom [18]. Na prikazu rubnog sloja primjenom SEM mikroskopa uočava se bolja prionjivost prevlake na područjima s beta fazom koja je kristalnom rešetkom najbližija kristalnoj rešetci TiN (FCC tipa NaCl), dok se na mjestima spoja prevlake s α fazom (HCP kristalna rešetka) pojavljuje poroznost [18].



Slika 6.8. Rub Ti6Al4V legure: a) pri povećanju 1000:1 na svjetlosnom mikroskopu s lijeve strane; b) pri povećanju 17980:1 na SEM mikroskopu [18]

EKSPERIMENTALNI DIO

7. PLAN I PROVEDBA ISPITIVANJA

Priprema ispitnih uzoraka, toplinska obrada i prevlačenje PACVD postupkom provedeni su na FSB-u u Laboratoriju za toplinsku obradu. Osnovni materijal jest Ti6Al4V, legura koja se široko primjenjuje u medicinske svrhe zbog svoje karakteristične izvrsne postojanosti i biokompatibilnosti. Stanje površine, odnosno vrsta korištenog procesa značajno utječe na svojstva poput oseointegracije i kemijske postojanosti materijala. Za ispitivanje korozijske otpornosti titana predviđene su četiri vrste različito obrađenih površina (tablica 7.1):

- Polazno ispolirano stanje.
- Toplinski oksidirana površina.
- Elektrokemijski oksidirana površina.
- Površina prevučena TiN prevlakom.

Tablica 7.1. *Uzorci i njihove karakteristike*

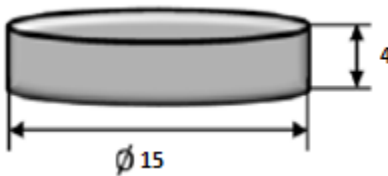
Oznaka uzorka	Vrsta površinske obrade	Parametri obrade	Boja površine
OSN	Polazno stanje	-	Sjajna ispolirana
10V	Anodna oksidacija	10 V / 15 min	Svjetlo ljubičasta
15V	Anodna oksidacija	15 V / 15 min	Tamno ljubičasta
20V	Anodna oksidacija	20 V / 15 min	Tamno plava
25V	Anodna oksidacija	25 V / 15 min	Svjetlo plava
30V	Anodna oksidacija	30 V / 15 min	Svjetlo plava
TO	Toplinska oksidacija	450 °C / 45 min	Crna
TiN	PACVD prevlačenje	500 °C / 4,5 h	Zlatna

Cilj eksperimentalnih ispitivanja u radu je istraživanje i uspoređivanje otpornosti na koroziju, hrapavosti i morfologije površine uz pomoć elektrokemijskih metoda ispitivanja i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (tablica 7.2).

Tablica 7.2. Plan ispitivanja

Redoslijed	Naziv ispitivanja	Oznake ispitivanih uzoraka							
		OSN	TO	10V	15V	20V	25V	30V	TiN
1.	Ispitivanje hrapavosti površine	x	x	x	x	x	x	X	x
2.	Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom	x	x	x	x	x	x	x	
	2.1. Određivanje korozijskog potencijala	x	x	x	x	x	x	x	
	2.2. Linearna polarizacija	x	x	x	x	x	x	x	
	2.3. Ciklička polarizacija	x	x	x	x	x	x	x	
	2.4. Tafelova ekstrapolacija	x	x	x	x	x	x	x	
3.	Elektrokemijska ispitivanja izmjeničnom strujom	x	x	x	x	x	x	x	x
4.	SEM i EDS analiza	x	x	x	x	x	x	x	x

Ispitni uzorci su izrađeni u obliku tankog valjka (slika 7.14) promjera 15 mm i debljine 5 mm. Navedene dimenzije su posebno odabrane u svrhu pravilnog izvođenja elektrokemijskih ispitivanja.



Slika 7.1. Dimenzije ispitnog uzorka

Na slici 7.2 mogu se vidjeti svi relevantni uzorci predviđeni za ispitivanje. Zbog neizbježnog oštećivanja površine prilikom izvođenja određenih elektrokemijskih metoda bilo je nužno pripremiti veći broj uzoraka (najmanje tri)..



Slika 7.2. Ispitni uzorci raspoređeni prema vrsti

Prije podvrgavanja uzoraka različitim vrstama površinskih obrada potrebno je uzorke dobro očistiti i ispolirati kako bi se ostvarila što veća efikasnost procesa. Ispitni uzorci su nakon čišćenja ispolirani vodobrusnim papirom SiC uz ispiranje vodom. Korišteni su brusni papiri granulacije #280, #600 i #1000. Čišćenje i poliranje su izvršeni na FSB-u u Laboratoriju za toplinsku obradu.



Slika 7.3. *Uređaj za poliranje*

Nakon izvršenog poliranja uzorci su raspoređeni prema predviđenim površinskim obradama. Za toplinsku oksidaciju su predviđena 3 uzorka, elektrokemijsku oksidaciju 15 uzoraka, PACVD prevlačenje 2 uzorka, i 3 uzorka s neobrađenom površinom (polazno stanje).

PACVD prevlačenje izvršeno je pomoću plazme aktivirane pulsirajućom istosmjernom strujom u industrijskoj peći **RUBIG GmbH Type PC 70/90** (slika 7.4). Parametri PACVD sustava su izabrani prema preporukama proizvođača. Isti su navedeni u tablici 7.3.



Slika 7.4. Uređaj RUBIG PC 70/90 instaliran na FSB-u

Tablica 7.3. Osnovni parametri prevlačenja legure $Ti6Al4V$ prevlakom PACVD TiN

Napon generatora plazme	490V
Snaga plazme	1650 W
Ukupni tlak	2mbar
Temperatura prevlačenja	500 °C
Vrijeme taloženja	4,5 h
Udio Ar	10 l/h
Udio H_2	140 l/h
Udio N_2	15 l/h
Udio $TiCl_4$	3 l/h

Postupak toplinske oksidacije izveden je u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje (slika 7.5). Uzorci su podvrgnuti temperaturi od 450 °C u trajanju od 45 minuta. Na površini se stvorio vrlo tanki crni sloj titanovog oksida (TiO_2).



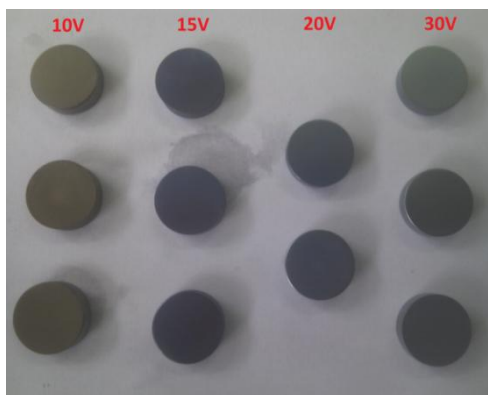
Slika 7.5. *Peći u kojima se provela toplinska oksidacija*

Postupak anodne oksidacije izveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Uzorak je bio uronjen u 0,9 % NaCl kiselinu u posudi prikazanoj na slici 7.6. Uzorak se morao pažljivo držati između dvije elektrode izrađene od platine sve dok površina uzorka potpuno ne promijeni boju.



Slika 7.6. Posuda i elektrode za postupak anodne oksidacije

Dobivena boja površine, odnosno titanov oksid ovisi isključivo o iznosu napona pod kojim se provodilo ispitivanje. Proces je vrlo intenzivan i dolazi do oslobađanja neugodnih plinova, a posebno je važno osigurati nepokretnost uzorka jer ako dođe do kontakta s elektrodom onda dolazi do kratkog spoja. Na slici 7.7 su prikazani obrađeni uzorci.

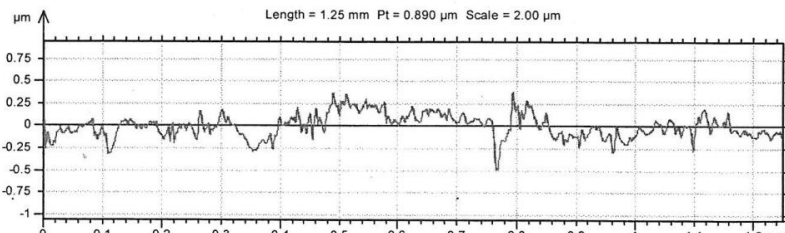
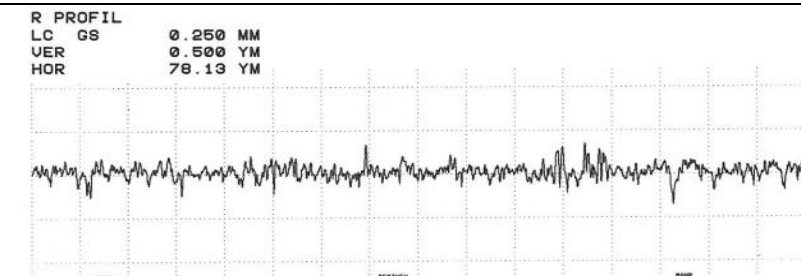
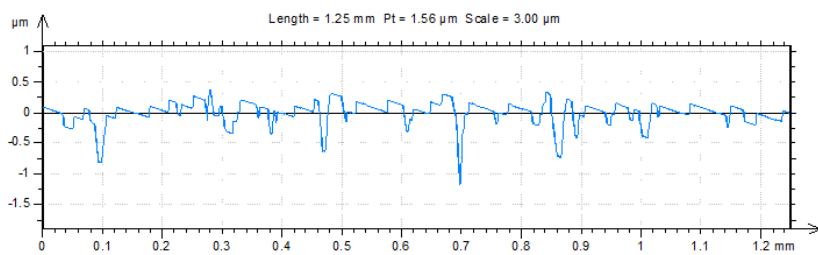
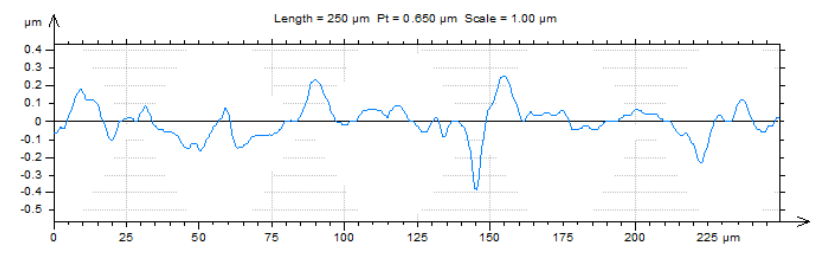


Slika 7.7. Postignuta obojenja uzoraka

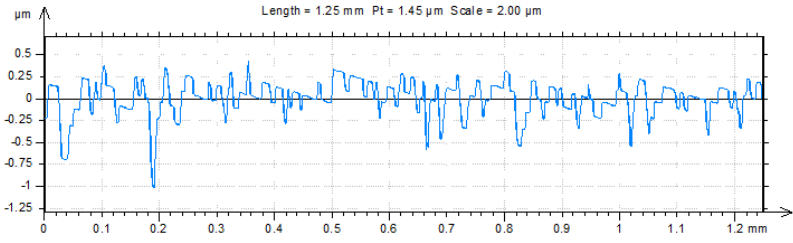
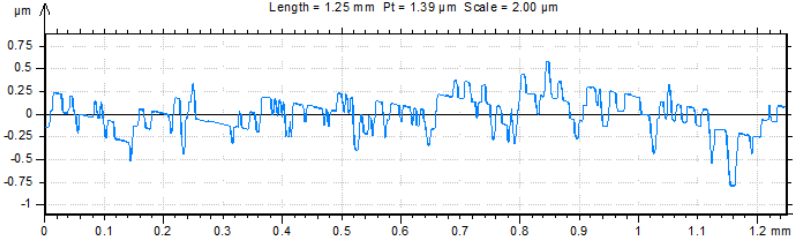
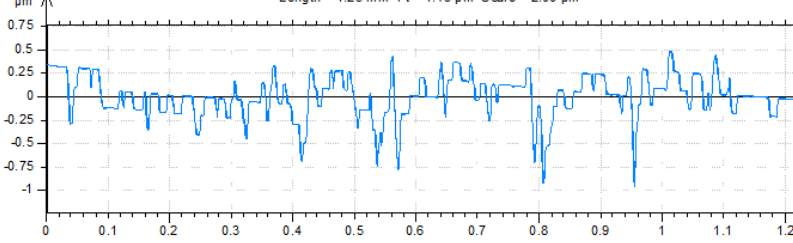
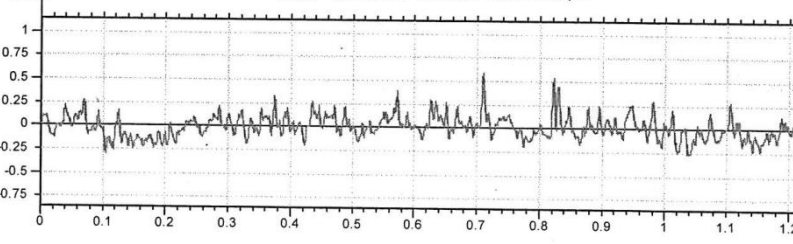
8. ISPITIVANJE HRPAVOSTI I TOPOGRAFIJE POVRŠINE

Mjerenje hrapavosti površine ispitnih uzoraka izvršeno je u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Na sljedećim slikama i tablicama su prikazani profili hrapavosti površina svih uzoraka navedenih u tablici 8.1, kao i njihovi parametri. Također su na tablici 8.2 prikazane promjene parametara hrapavosti svih uzoraka u odnosu na polazni (OSN) uzorak.

Tablica 8.1. *Kvaliteta površine ispitnih uzoraka*

Oznaka uzorka	Profil hrapavosti	Parametri hrapavosti	
OSN		R_a	0,070
		R_z	0,489
		R_{max}	0,768
TO		R_a	0,050
		R_z	0,460
		R_{max}	0,580
10V		R_a	0,088
		R_z	0,617
		R_{max}	0,910
15V		R_a	0,054
		R_z	0,460
		R_{max}	0,620

Tablica 8.1. Kvaliteta površine ispitnih uzoraka (nastavak)

Oznaka uzorka	Profil hrapavosti	Parametri hrapavosti	
20V		R_a	0,132
		R_z	0,933
		R_{max}	1,340
25V		R_a	0,116
		R_z	0,757
		R_{max}	0,880
30V		R_a	0,147
		R_z	1,060
		R_{max}	1,530
TiN		R_a	0,094
		R_z	1,049
		R_{max}	1,532

Tablica 8.2. Utjecaj površinskih obrada na promjenu hrapavosti u odnosu na polazno stanje (OSN uzorak)

Oznaka uzorka	Promjena parametra hrapavosti u odnosu na polazno stanje	
TO	ΔR_a	-28,5%
	ΔR_z	-5,93%
	ΔR_{max}	-24,47%
10V	ΔR_a	+25,71 %
	ΔR_z	+26,17 %
	ΔR_{max}	+18,49 %
15V	ΔR_a	-22,57 %
	ΔR_z	-5,93 %
	ΔR_{max}	-19,27 %
20V	ΔR_a	+88,57 %
	ΔR_z	+90,80 %
	ΔR_{max}	+74,48 %
25V	ΔR_a	+65,71 %
	ΔR_z	+54,80 %
	ΔR_{max}	+14,59 %
30V	ΔR_a	+110 %
	ΔR_z	+116,77 %
	ΔR_{max}	+99,22 %
TiN	ΔR_a	+34,29 %
	ΔR_z	+114,52 %
	ΔR_{max}	+99,48 %

Primjena svih postupaka mijenja parametre hrapavosti. Iz rezultata prikazanih u tablicama 8.1. i 8.2. može se zaključiti kako kod uzoraka TO i 15V nastaju oksidi koji popunjavaju pukotine. Također se prema profilima hrapavosti može zaključiti da su se kod svih uzoraka pojavili dodatni brjegovi (rezultat stvaranja oksida), a to se također može vidjeti i na SEM slikama. Svi ostali uzorci (osim TO i 15V) pokazuju povećanje hrapavosti. Pogotovo je zanimljivo što se hrapavost povećava s povećanjem napona korištenog u procesu anodne oksidacije.

9. ELEKTROKEMIJSKA ISPITIVANJA

9.1. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom

Ispitivanja su provedena na uređaju Potenciostat/Galvanostat Model 273A EG&E, dok su parametri korozije dobiveni grafičkim i analitičkim putem pomoću programa SoftCorr III. Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala + 0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi dok su za pomoćne elektrode korištene grafitne elektrode. Kao ispitni medij korišten je 0,9 %-tna NaCl kiselina pri temperaturi od 36 °C. Oprema za elektrokemijska DC ispitivanja prikazana je na slikama od 9.1 do 9.4.



Slika 9.1. Ispitna oprema za elektrokemijska DC ispitivanja



Slika 9.2. Potenciostat/Galvanostat Model 273A EG&E



Slika 9.3. *Ispitna ćelija*



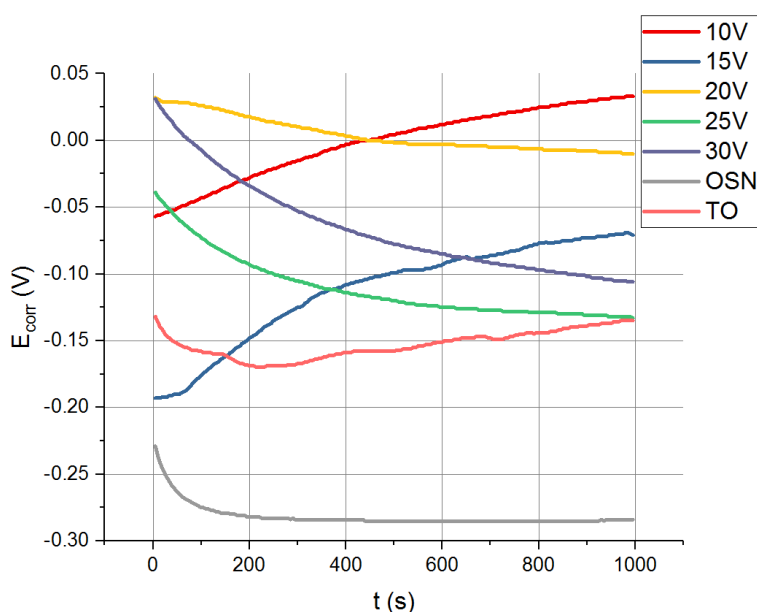
Slika 9.4. *Radna elektroda uronjena u 0,9 % NaCl pri sobnoj temperaturi*

9.1.1. Određivanje korozijskog potencijala E_{corr}

Pri elektrokemijskom ispitivanju uobičajeno se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću voltmetra kroz koji prolazi slaba električna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala mjeri se elektromotorna sila između ispitnog uzora i referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala koja služi kao etalon prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. Ispitivanja su provedena na sedam uzoraka u svrhu određivanja korozijskog potencijala E_{corr} kao funkcije vremena pri sobnoj temperaturi (slika 9.5). Izmjerene vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} vs ZKE uzoraka kreću se u rasponu kako je prikazano u tablici 9.1.

Tablica 9.1. Raspon vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} uzoraka

<i>Uzorak</i>	<i>Raspon vrijednosti korozijskog potencijala E_{corr} [mV]</i>	
	<i>od</i>	<i>do</i>
10V	-57	33
15V	-193	-71
20V	32	-10
25V	-39	-133
30V	310	-106
Polazno	-229	-284
Termički oksidirano	-170	-135

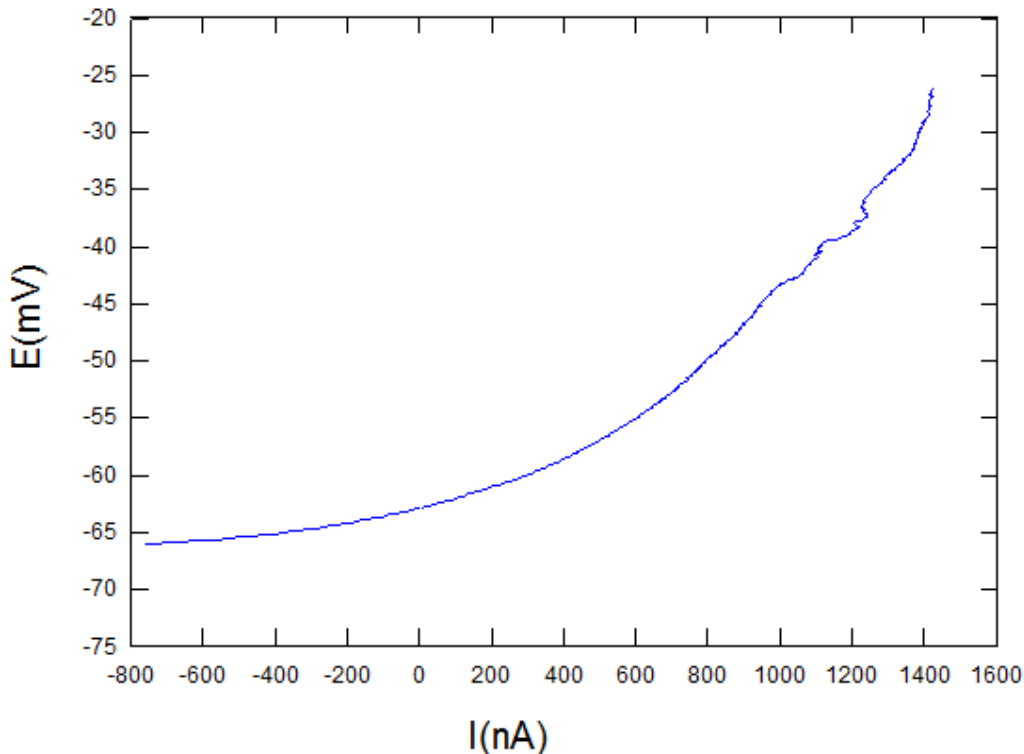


Slika 9.5. Promjene korozijskog potencijala ovisno o vremenu

Pri određivanju korozijskog potencijala E_{corr} utvrđeno jest da vrijednosti potencijala uzoraka koji su anodno oksidirani pri naponu od 10 V i 15 V karakteriziraju promjene vrijednosti od negativnijih prema pozitivnijim što ukazuje na to da na površinama ispitnih uzoraka dolazi do pasivacije. Slično ponašanje se također može primijetiti i kod termički oksidiranog uzorka nakon kratkog pada potencijala. Preostali uzorci pokazuju promjenu od pozitivnijih vrijednosti prema negativnijim što ukazuje na površinsku aktivnost, tj. sve primjetniju koroziju uzoraka u ispitnom elektrolitu.

9.1.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije

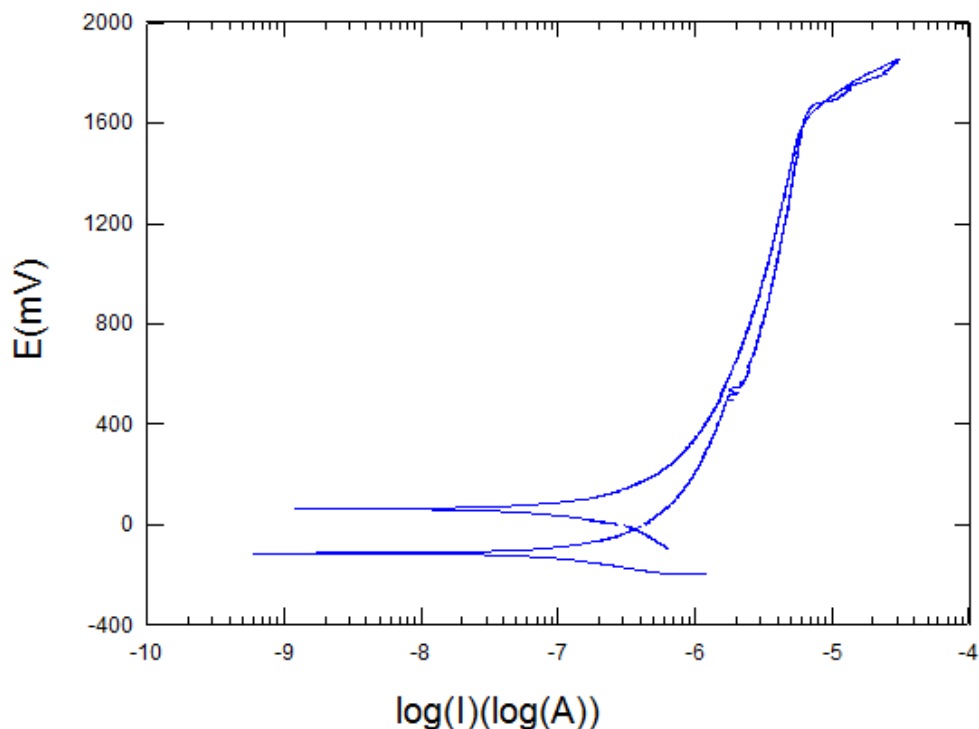
Metoda linearne polarizacije zasniva se na potenciodinamičkoj polarizaciji što znači da se polarizira u užem području potencijala u odnosu na potencijal otvorenog kruga ($\pm 0,02$ V) i to određenom brzinom polarizacije od 0,166 mV/s. Princip određivanja polarizacijskog otpora izvodi se snimanjem polarizacijske krivulje te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, preko Ohmova zakona izračunava polarizacijski otpor R_p . Dobiveni iznosi polarizacijskog otpora su prikazani na tablici. Na slici 9.6 se nalazi jedan od dobivenih dijagrama linearne polarizacije. Preostali dijagrami se nalaze u prilogu.



Slika 9.6. Dijagram uzorka 15V koji je podvrgnut metodi linearne polarizacije

9.1.3. Metoda cikličke polarizacije

Metoda cikličke polarizacije je provedena na svim uzorcima osim TiN s ciljem određivanja sklonosti oksidnih prevlaka prema rupičastoj koroziji ili koroziji u procijepu. Ispitivanje je provedeno u 0,9 %-tnoj NaCl otopini pri temperaturi od 36 °C. Na slici 9.7 je prikazan dijagram cikličke polarizacije za uzorak 15V. Preostali dijagrami se nalaze u prilogu.



Slika 9.7. Dijagram uzorka 15V koji je podvrgnut metodi cikličke polarizacije

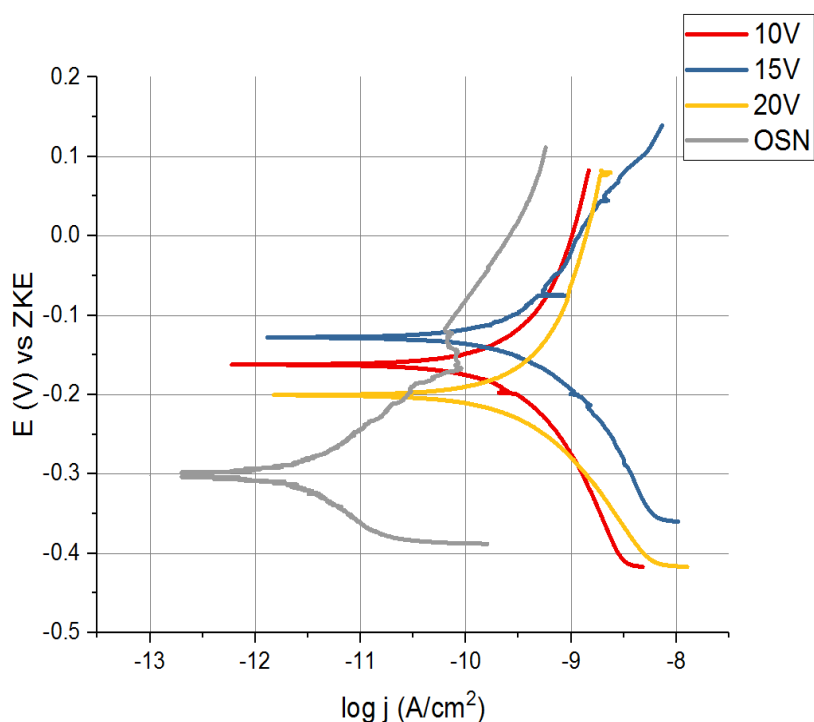
Iz dobivenih dijagrama je moguće očitati iznose E_{pit} i E_{zpit} potencijala, kao što je uz pomoć programskog paketa *SoftCorr III* moguće odrediti i površine iz krivulja cikličke polarizacije. Iz rezultata navedenih u tablici 9.2 može se zaključiti da jedino OSN uzorak ne pokazuje sklonost prema pittingu, s obzirom da jedino on ima veću vrijednost repasivacijskog korozijskog potencijala od potencijala pittinga.

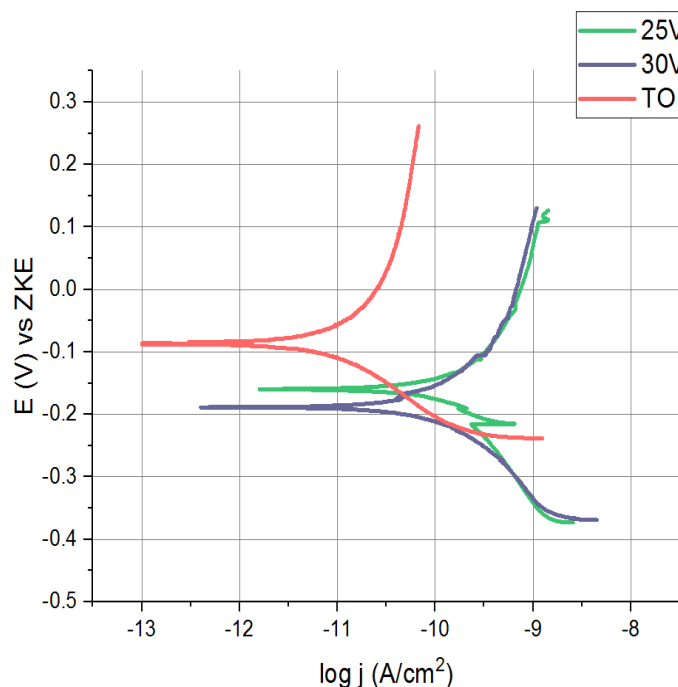
Tablica 9.2. Prikaz rezultata ispitivanja cikličke polarizacije

Oznaka uzorka	E_{pit} [mV]	E_{zpit} [mV]	A [C]
OSN	-127	13	27,22
TO	623	31	4,381
10V	137	-29	33,48
15V	410	-21	3,224
20V	364	-4	2,636
25V	375	3	2,861
30V	93	-32	2,840

9.1.4. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Na ispitnim uzorcima provedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr} uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s s primjenom metode Tafelove ekstrapolacije i Faradayevih zakona. Zbog bolje preglednosti krivulje su prikazane u dva različita dijagrama. Na slikama 9.8 i 9.9 su prikazani Tafelovi dijagrami uzoraka dobiveni ispitivanjem u 0,9 % NaCl pri temperaturi od 36 °C.

**Slika 9.8.** Tafelovi dijagrami za uzorke OSN, 10V, 15V i 20V



Slika 9.9. Tafelovi dijagrami za uzorke 25V, 30V i TO

Iz Tafelovih dijagrama se može zaključiti kako najbolju otpornost na koroziju pokazuje toplinsko oksidirani uzorak, a iza njega odmah slijede uzorci anodno oksidirani pri naponu od 10V i 15V. Najlošiju otpornost pokazuje neobrađeni uzorak.

Pomoću programskog paketa *SoftCorr III*, dobivene su vrijednosti parametara korozije: korozijskog potencijala E_{corr} , gustoće korozijske struje j_{corr} , polarizacijskog otpora R_p i brzine korozije v_{corr} .

Struja korozije izračunata je uz pomoć Tafelove ekstrapolacije, a zatim je iz dobivenih vrijednosti izračunata brzina korozije (tablica 9.3) prema izrazu:

$$v_{corr} = K_1 \frac{j_{corr}}{\rho} EW, \quad (9.1.)$$

v_{corr} - brzina korozije, mm/god

K_1 - konstanta iznosa mmg/ μ Acmgod

j_{corr} - struja korozije, μ A/cm²

EW - ekvivalentna masa

ρ - gustoća, g/cm³

Tablica 9.3. Parametri korozije

Uzorak	T [°C]	E_{corr} vs ZKE [mV]	R_p [k Ω cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{corr} [μ A/cm ²]	v_{corr} [mm/god]
10V	36	33	1019	0,29	0,25	0,35	0,062
15V	36	-71	31	0,28	0,20	0,53	0,094
20V	36	-10	90	0,61	0,23	0,69	0,012
25V	36	-133	263	0,49	0,22	3,22	0,057
30V	36	-106	283	0,31	0,19	0,19	0,034
Polazno	36	-284	2943	0,13	0,14	0,004	0,0007
TO	36	-135	2864	0,31	0,11	0,012	0,0021

Oznake navedene u tablici imaju sljedeća značenja:

T_s temperatura okoline , °C

E_{corr} korozijski potencijal određen prema referentnoj kalomel elektrodi poznatog potencijala od +0,242 V, mV

R_p polarizacijski otpor, k Ω cm²

b_a nagib anodnog Tafelovog pravca, V/dek

b_c nagib katodnog Tafelovog pravca , V/dek

j_{corr} gustoća korozijske struje, μ A/cm²

v_{corr} brzina korozije, mm/god

Iz rezultata ispitivanja zaključuje se sljedeće:

- Najveći polarizacijski otpor pokazuju neobrađeni uzorak OSN i toplinski oksidirani uzorak TO. Najlošiji otpor pokazuju anodno oksidirani uzorci (izuzev uzorka 10V).
- Najmanju brzinu korozije pokazuju neobrađeni uzorak OSN i anodno oksidirani uzorak 20V. Najveću brzinu korozije pokazuje anodno oksidirani uzorak 15V, dok toplinski oksidirani uzorak opet pokazuje zadovoljavajući rezultat.
- Neobrađeni uzorak OSN je jedini uzorak koji ne pokazuje sklonost prema pittingu.
- Skoro svi uzorci pokazuju negativne vrijednosti E_{corr} , a to upućuje na pojavu otapanja, tj. korozije. Kod uzoraka 10V, 15V i TO dolazi do povećanja E_{corr} što ukazuje na pojavu spontane pasivacije površine.

9.2. Elektrokemijska ispitivanja izmjeničnom strujom

9.2.1. Metoda Elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

EIS mjerenja provedena su na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Laboratoriju za elektrokemiju. Kao ispitni elektrolit korištena je 0,9 %-tna NaCl otopina pri temperaturi od 36 °C. Zbog nedostupnosti držača uzorke je bilo potrebno zaliti duromernom masom kako bi se ostvarilo kvalitetno ispitivanje bez prodora elektrolita do bočnih strana uzorka. Zbog toga nije bilo moguće izložiti predviđenu ispitnu površinu od 1 cm² već od 1,77 cm². Shodno tome, prilikom računanja ključnih parametara rezultati su podešeni na ispravne vrijednosti uzimajući u obzir ispitnu površinu. Radna elektroda je bio uzorak ispitne površine 1,77 cm², kao referentna elektroda koristila se ZKE, a kao pomoćne elektrode upotrijebljene su elektrode od platine. Elektrode se spajaju na potencijostat, elektronički uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon, a sva EIS mjerenja za potrebe ovog rada provedena su na potencijostatu *BioLogic SP-300* (slike 9.10. i 9.11).

Ispitivanja su provedena tako da se uzorak prvo uranjao u elektrolit i u njemu držao određeno vrijeme (50 min) kako bi se sustav doveo u stabilno stanje. Nakon stabilizacije stanja i očitavanja vrijednosti E_{corr} provedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija u rasponu frekvencija od 0,01 Hz do 100 000 Hz. Glavni razlog korištenja frekvencija takvog iznosa leži u tome da se ostvari nerazorno ispitivanje uzorka. Samo ispitivanje elektrokemijske impedancije je trajalo vrlo kratko (5 minuta). Neki uzorci sličnih stanja površine (npr. 25V i 30V) su se zajedno držali u elektrolitu radi postizanja stabilizacije prije podvrgavanja ispitivanju radi uštede na vremenu. Rezultati ispitivanja metodom EIS prikazani su u tablicama 9.4 i 9.5.



Slika 9.10. Ispitna oprema za elektrokemijska AC ispitivanja

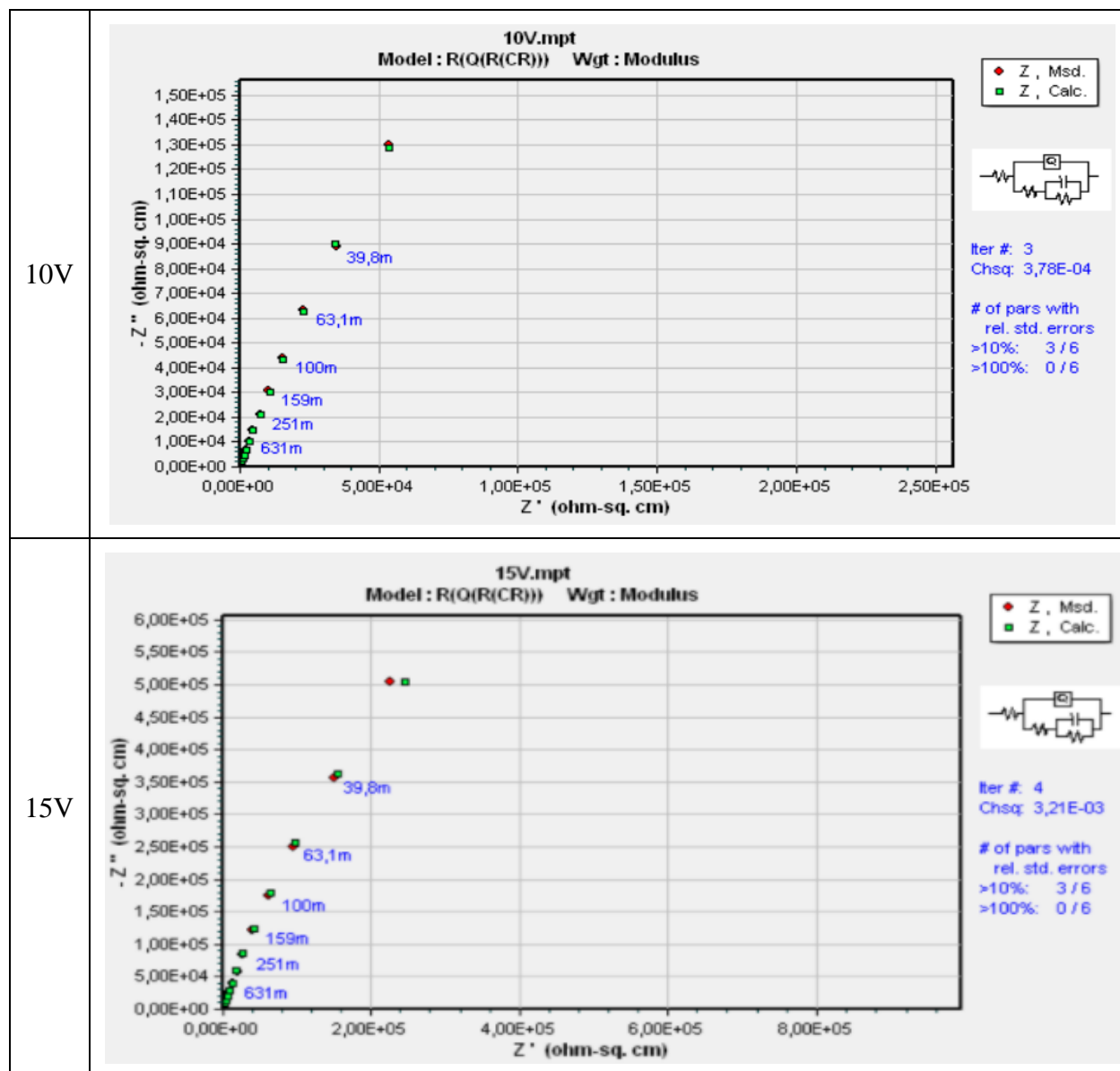


Slika 9.11. Potenciostat/Galvanostat BioLogic SP-300 [26]

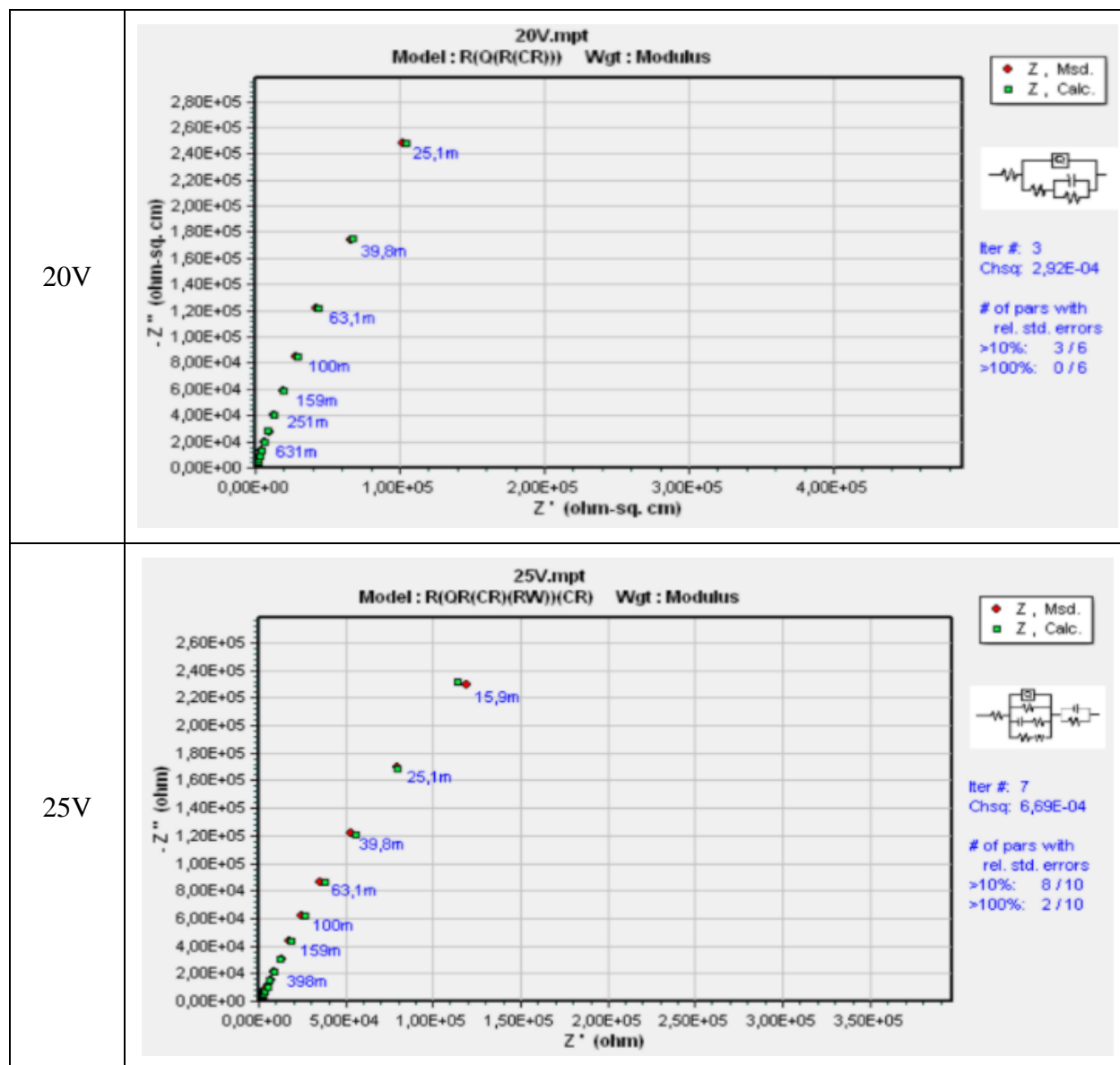
Tablica 9.4. Nyquist-ovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka

Oznak a uzorka	Nyquistov dijagram i pripadajući električni krug
OSN	<p>Model: R(O(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 1,49E-03 # of pars with rel. std. errors >10%: 2 / 6 >100%: 0 / 6</p>
TO	<p>Model: R(O(R(CR))) Wgt: Modulus</p> <p>Iter #: 4 Chsq: 4,51E-04 # of pars with rel. std. errors >10%: 3 / 6 >100%: 0 / 6</p>

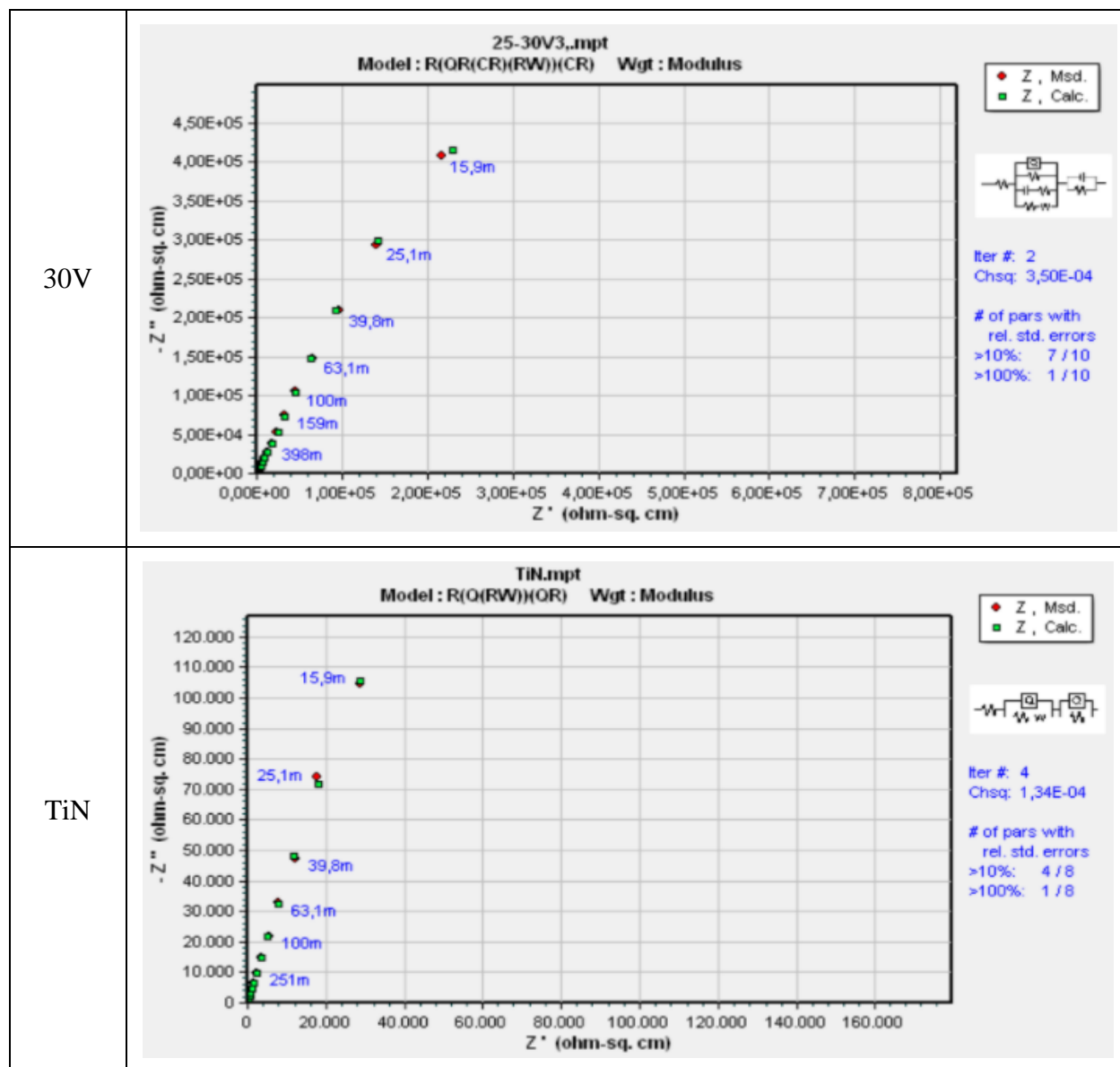
Tablica 9.4. Nyquist-ovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak)



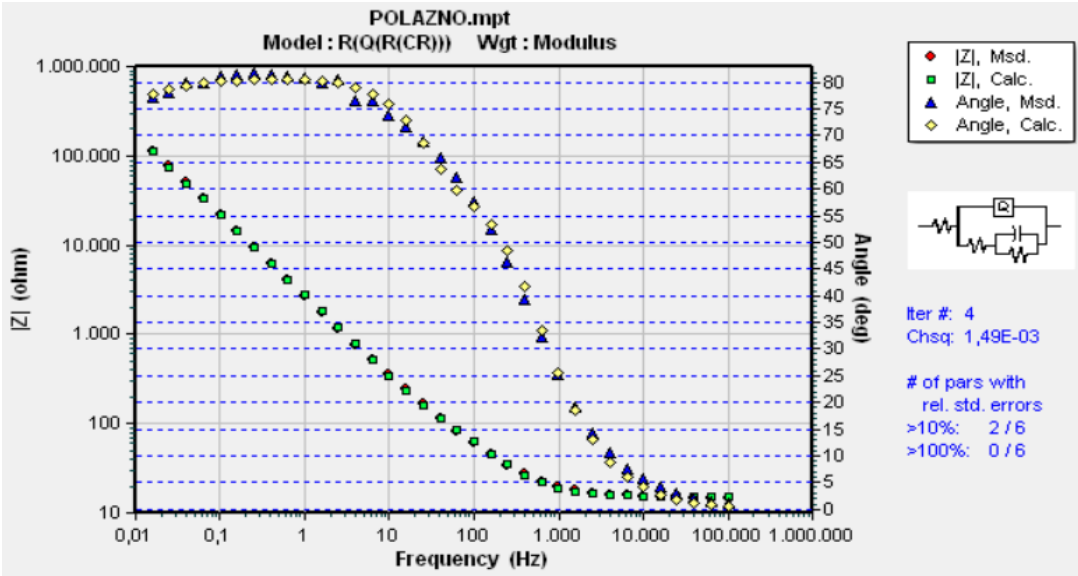
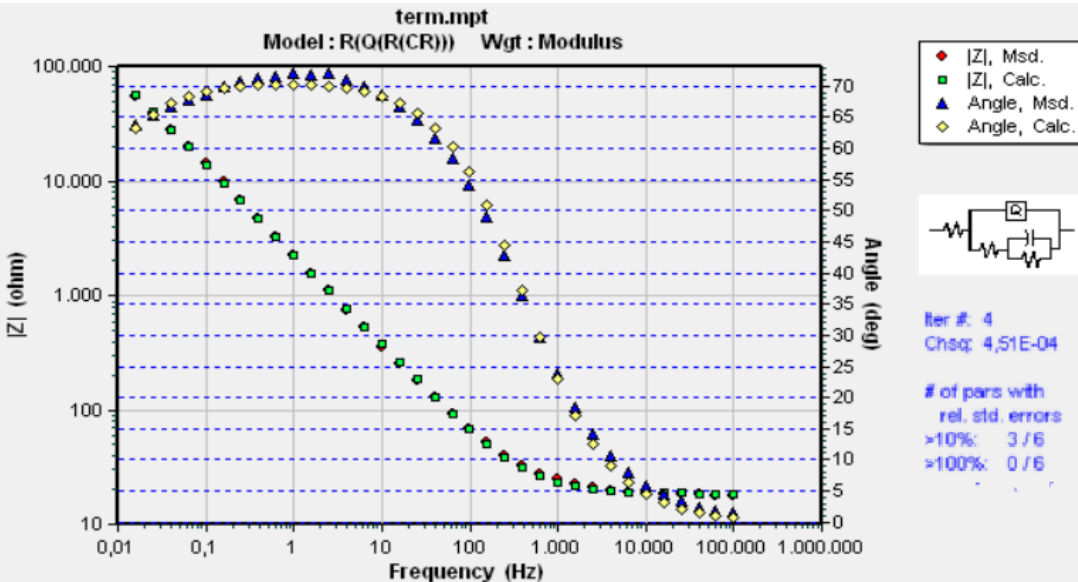
Tablica 9.4. Nyquist-ovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak)



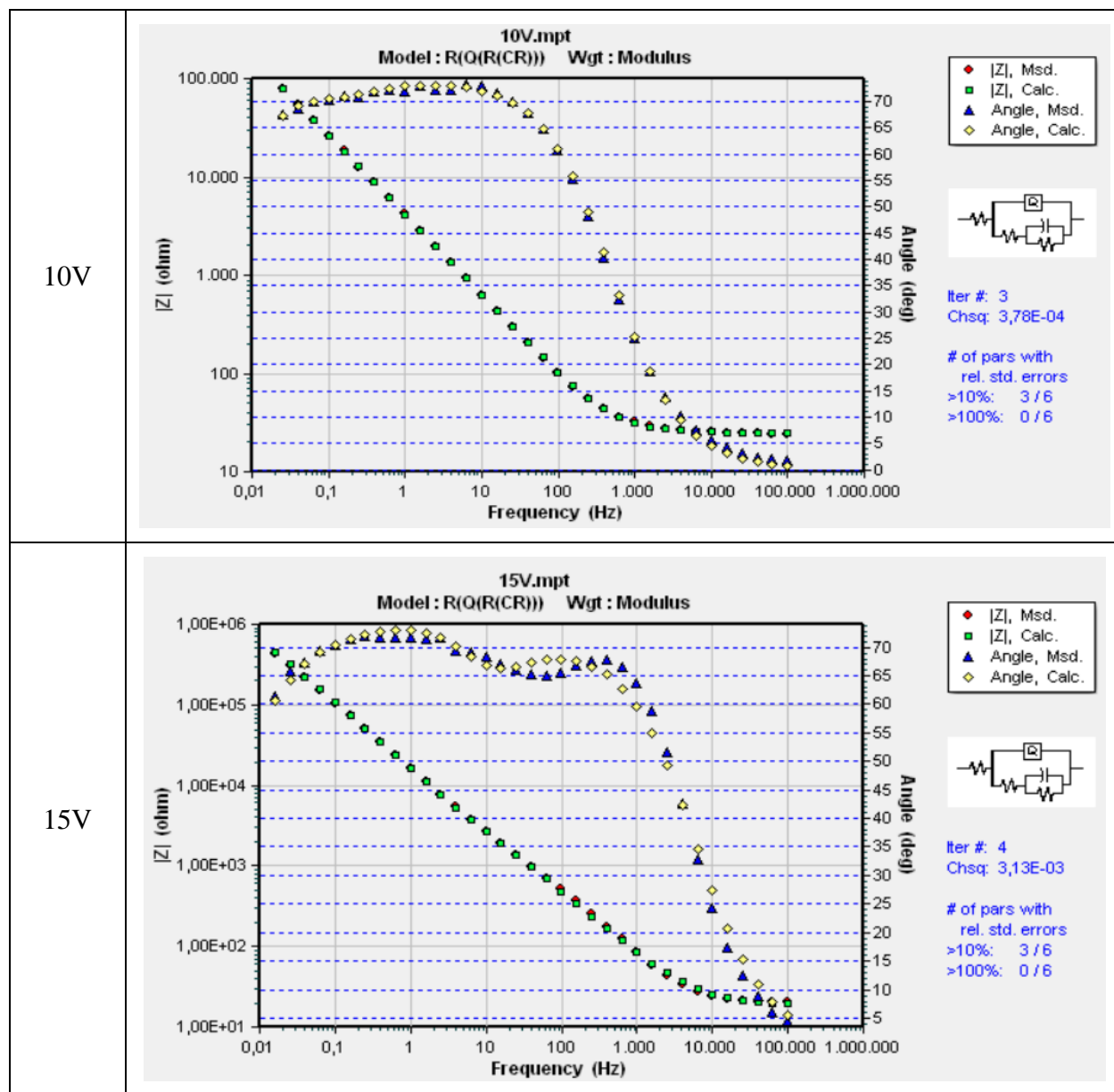
Tablica 9.4. Nyquist-ovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak)



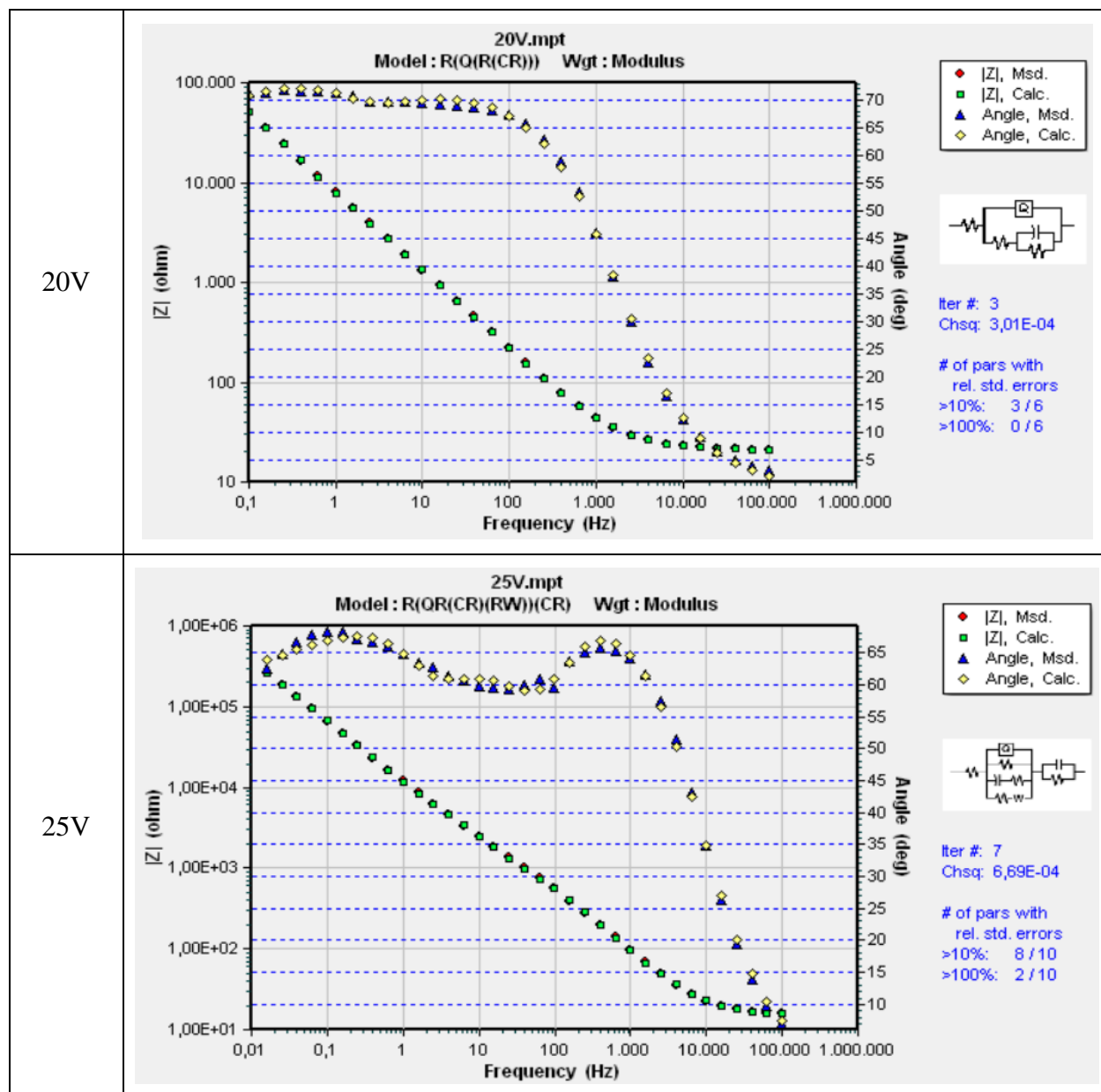
Tablica 9.5. Bodeovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka

Oznaka uzorka	Bodeov dijagram i pripadajući električni krug
OSN	
TO	

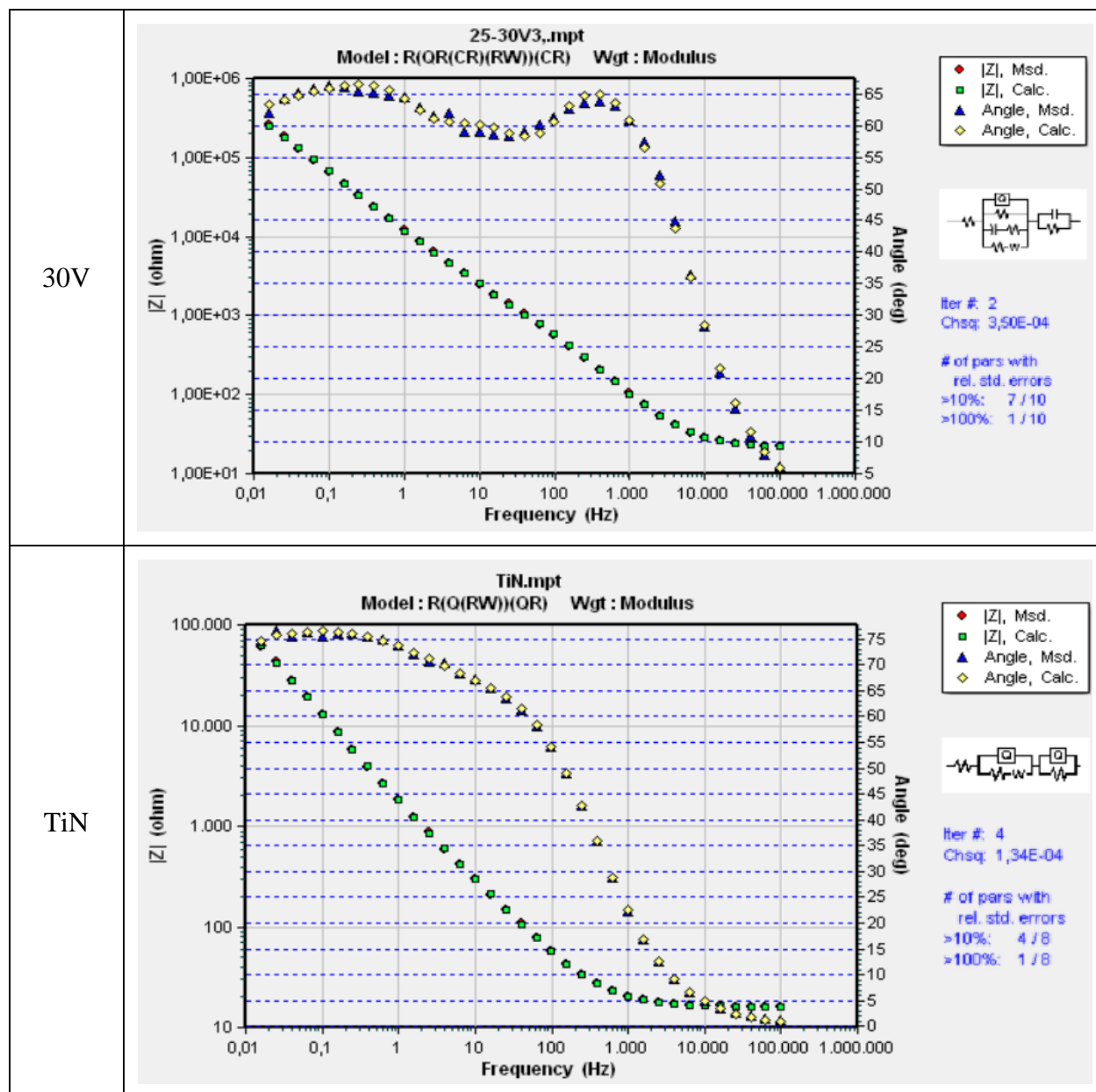
Tablica 9.5. Bodeovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak)



Tablica 9.5. Bodeovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak)



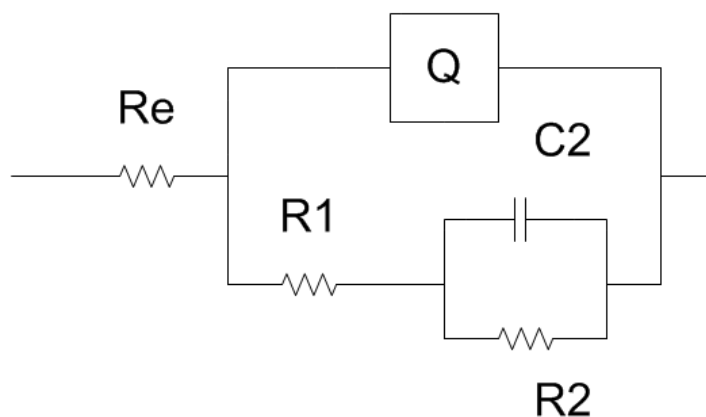
Tablica 9.5. Bodeovi dijagrami i pripadajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga ispitnih uzoraka (nastavak)



Nakon usporedbe izmjerenih i izračunatih vrijednosti impedancija u Nyquistovim dijagramima uzoraka određeni su modeli ekvivalentnih električnih krugova koji najbolje opisuju reakcije i promjene na površini ispitnih uzoraka u ispitnom elektrolitu. Za uzorke su odabrani sljedeći modeli ekvivalentnog strujnog kruga:

- $R(Q(R(CR)))$,
- $R(QR(CR)(RW))(CR)$,
- $R(Q(RW))(QR)$.

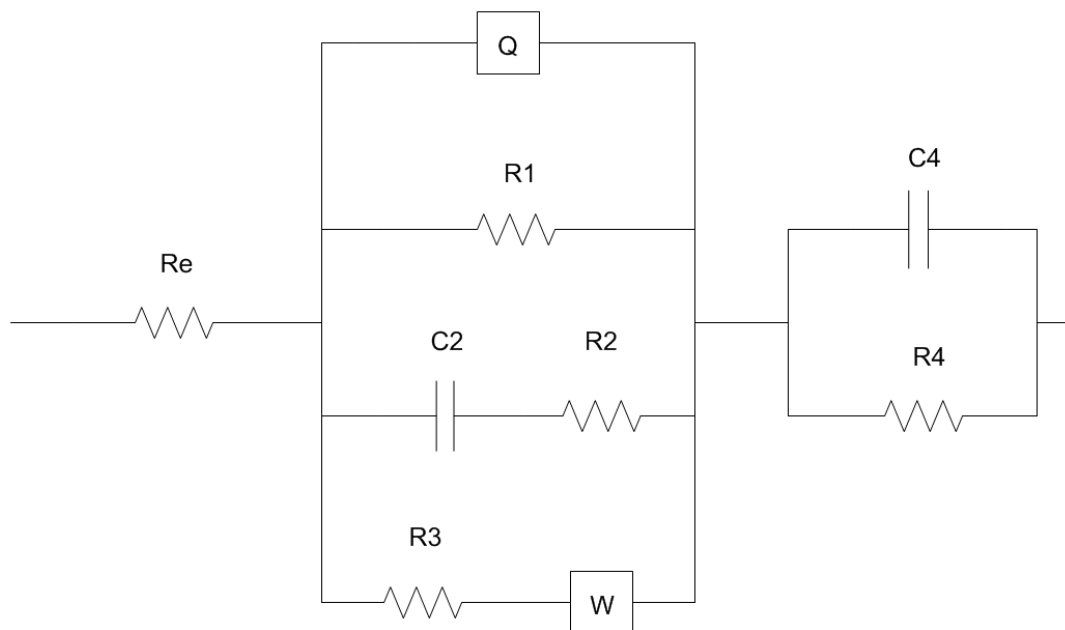
Na slikama 9.12. do 9.14. mogu se vidjeti shematski prikazi odabranih modela. Osim prihvatljive podudarnosti izmjerenih i izračunatih vrijednosti u Nyquestovim dijagramima, ispod shematskih prikaza je također dodatno argumentiran izbor spomenutih modela, kao i obrazloženje pojedinih elemenata strujnog kruga.



Slika 9.12. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke OSN, TO, 10V, 15V i 20V

Modelom prikazanim na slici 9.12. se pretpostavlja nastanak ravnomjernog (homogenog) oksidnog sloja na površini. Toj pretpostavci u prilog idu manji iznosi hrapavosti u odnosu na preostale uzorke (25V, 30V i TiN), ali također i vrlo sličan izgled površina dobivenih uz pomoć SEM-a.

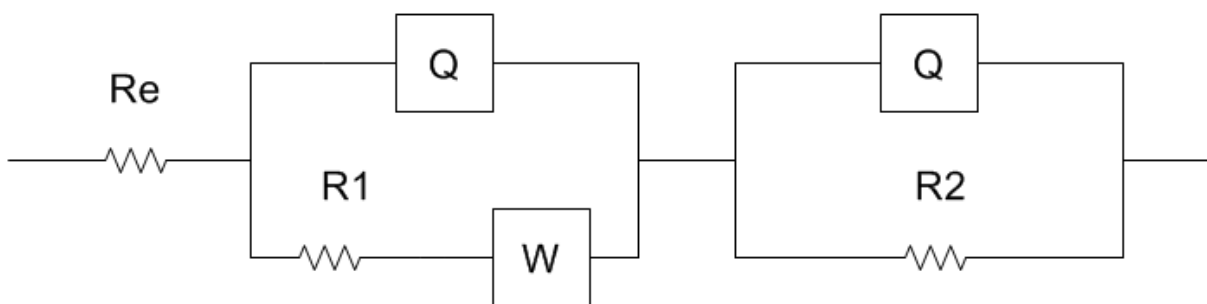
R_e predstavlja omski ili nekompenzirani otpor ispitnog elektrolita između radne i referentne elektrode u tro-elektrodnoj ćeliji. Q ili CPE (engl. Constant Phase Element) je modificirani fazni element koji je uveden zbog poboljšanja reprezentacije impedancije pomoću modela i ovisi o empirijskoj konstanti za određivanje ponašanja. R_1 predstavlja otpor osnovnog materijala (Ti6Al4V). R_2 predstavlja otpor oksidnog filma, a C_2 predstavlja kapacitet oksidnog filma.



Slika 9.13. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke 25V i 30V

Modelom prikazanim na slici 9.13. se pretpostavlja nastanak sloja heterogenije strukture nego što je slučaj kod uzoraka 10V, 15V, 20V, OSN i TO. Prvi paralelni spoj ukazuje na razlike u debljini, morfologiji rasta sloja ili na nehomogenosti osnovnog materijala. Također postoji vjerojatnost da su kroz proces anodne oksidacije nastala 2 tipa oksida. Drugi paralelni spoj ukazuje na pojavu dvoslojnosti. Dvoslojnost se očituje kroz nastanak specifičnih mjesta gdje struja prolazi kroz prevlaku (kraće ili duže) ili gdje odmah prelazi s osnovnog materijala na elektrolit.

R_e predstavlja omski ili nekompensirani otpor ispitnog elektrolita između radne i referentne elektrode u tro-elektrodnoj ćeliji. Q ili CPE (engl. Constant Phase Element) je modificirani fazni element koji je uveden zbog poboljšanja reprezentacije impedancije pomoću modela i ovisi o empirijskoj konstanti za određivanje ponašanja. R_1 predstavlja otpor osnovnog materijala Ti6Al4V. C_2 i R_2 se odnose na mjesta na površini gdje struja putuje dulje kroz oksid, odnosno mjesta gdje je oksid deblji i kompaktniji. R_3 se odnosi na mjesta gdje struja putuje kroz oksid kraće, odnosno mjesta gdje je oksid tanji. W predstavlja Warburgov difuzijski element koji je također CPE (engl. Constant Phase Element) i koji modelira difuzijski proces u dielektričkoj spektroskopiji. C_4 i R_4 predstavljaju otpor koji se odnosi na mjesta gdje struja instantno prelazi s osnovnog materijala u elektrolit zato jer na toj lokaciji iz određenog razloga nema oksida (ili zbog korozije ili zbog samo postupka anodne oksidacije). Drugim riječima, C_4 i R_4 ukazuju na pojavu dvoslojnosti.



Slika 9.14. Odabrani model ekvivalentnog električnog kruga za uzorak TiN

Modelom prikazanim na slici 9.14. se pretpostavlja postojanje nehomogene prijelazne površine koja pokazuje različiti otpor. Na slici 6.8. se može vidjeti da prevlaka ima određene direktne veze s osnovnim materijalom (α faza), dok je na nekim mjestima jednostavno nataložena (β faza). Drugim riječima i kod ovog modela dolazi do nastanka dvosloja na način da se za vrijeme korozije prevlaka delaminira i elektrolit ulazi u sitne praznine ispod prevlake. Zbog toga se na nekim mjestima umjesto sustava "Ti6Al4V - TiN - elektrolit", zapravo pojavljuje sustav "Ti6Al4V - elektrolit - TiN".

R_e predstavlja omski ili nekompenzirani otpor ispitnog elektrolita između radne i referentne elektrode u tro-elektrodnoj ćeliji. $Q(Q_1)$ ili CPE (engl. Constant Phase Element) je modificirani fazni element koji je uveden zbog poboljšanja reprezentacije impedancije pomoću modela i ovisi o empirijskoj konstanti za određivanje ponašanja. R_1 se odnosi na mjesta na površini gdje je prevlaka kompaktna i homogena. W predstavlja Warburgov difuzijski element koji je također CPE (engl. Constant Phase Element) i koji modelira difuzijski proces u dielektričkoj spektroskopiji. R_2 se odnosi na mjesta gdje je došlo do nastanka dvosloja zbog delaminacije prevlake.

EIS parametri za ispitane uzroke prikazani su u tablicama od 9.6 do 9.8.

Tablica 9.6. EIS parametri za uzorke OSN, TO, 10V, 15V i 20V

Oznaka uzorka	R_e [Ω cm ²]	Q [S sec ⁿ /cm ²]	n	R_l [Ω cm ²]	Z_2 [k Ω cm ²]
OSN	26,82	$3,238 \cdot 10^{-5}$	0,8734	485,9	1,980
TO	31,88	$5,566 \cdot 10^{-5}$	0,7829	634,3	647
10V	43,61	$2,964 \cdot 10^{-5}$	0,8256	$3,851 \cdot 10^5$	700
15V	33,02	$6,76 \cdot 10^{-6}$	0,799	$2,312 \cdot 10^4$	186
20V	36,64	$1,511 \cdot 10^{-5}$	0,8031	$8,634 \cdot 10^4$	2,455

Tablica 9.7. EIS parametrizauzorke 25V i 30V

Oznaka uzorka	R_e [Ω cm ²]	Q [S sec ⁿ /cm ²]	n	R_l [Ω cm ²]	Z_2 [k Ω cm ²]	R_3 [Ω cm ²]	W [S sec ⁵ /cm ²]	Z_4 [k Ω cm ²]
25V	14,86	$1,521 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,63 \cdot 10^{14}$	5983	9478	$3,8 \cdot 10^{-6}$	190
30V	38,18	$3,638 \cdot 10^{-6}$	0,84	$5,05 \cdot 10^{13}$	14 210	1336	$1,5 \cdot 10^{-5}$	425

Tablica 9.8. EIS parametri za TiN uzorak

Oznaka Uzorka	R_e [Ω cm ²]	Q [S sec ⁿ /cm ²]	n	R_l [Ω cm ²]	W [S sec ⁵ /cm ²]	Q_l [S sec ⁿ /cm ²]	n_l	R_2 [Ω cm ²]
TiN	27,96	$4,15 \cdot 10^{-4}$	0,658	301,6	0,01459	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,866	$2,05 \cdot 10^6$

S obzirom da se u ispitivanjima koristio isti tip elektrolita, očekivalo bi se pojavljivanje istog iznosa otpora kod svakog ispitivanja. Razlog pojave različitih vrijednosti leži u činjenici da je bilo vrlo teško postići konstantni iznos predviđene temperature od 36 °C.

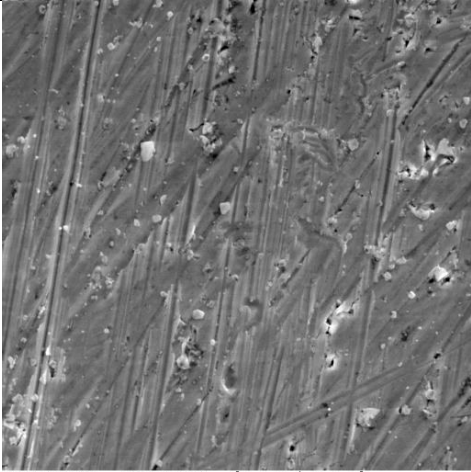
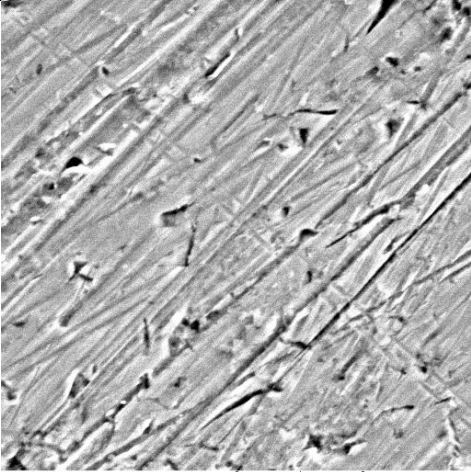
Vrijednosti parametara u svim tablicama ukazuju na kapacitativno ponašanje legure pri zadanim uvjetima ispitivanja, a to se može zaključiti iz vrijednosti eksponenta n koji je blizu 1. Ključnu stvar među rezultatima predstavljaju iznosi impedancija izračunati uz pomoć otpora i kapaciteta oksidnih slojeva [25]. Na tablicama su posebno označene usporedive impedancije u kontekstu otpornosti dvosloja. Zbog nemogućnosti interpretacije svih uzoraka uz pomoć jedinstvenog modela nije moguće usporediti otpornost TiN prevlake s oksidima nastalim anodnom i toplinskom oksidacijom. Iz vrijednosti izračunatih impedancija se može zaključiti kako uzorci OSN i 20V imaju najbolju otpornost pora u odnosu na druge uzorke.

10. ANALIZA POVRŠINA ISPITNIH UZORAKA

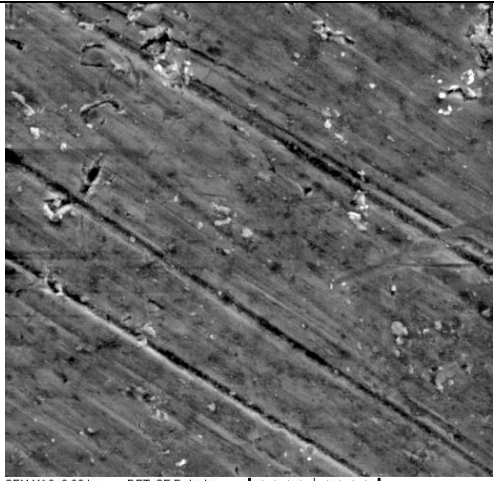
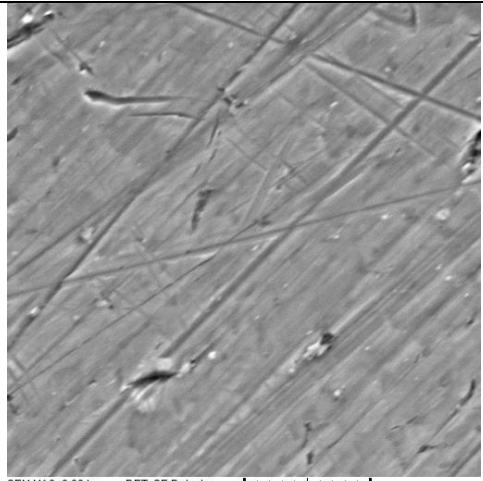
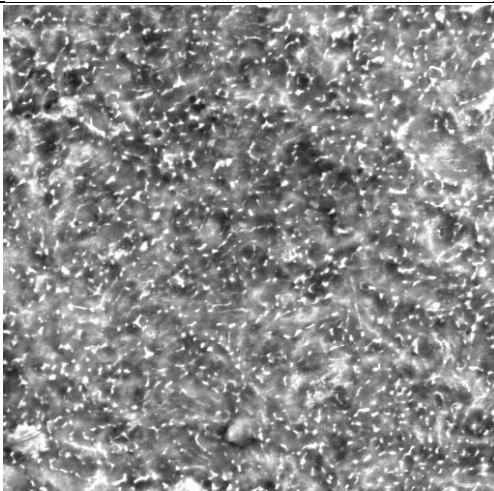
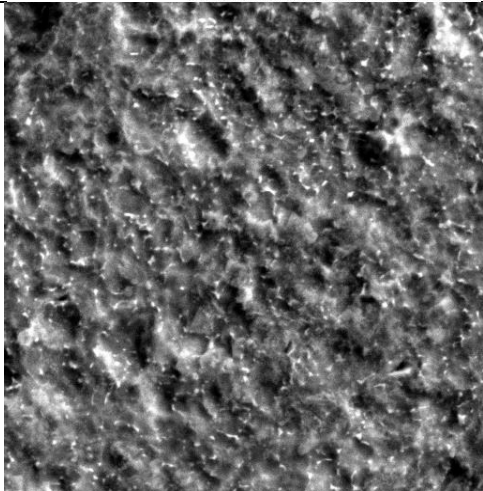
10.1. Analiza topografije površine elektronskom mikroskopijom

Slike površine prije i nakon elektrokemijske korozije prikazane u tablici 10.1 snimljene su na SEM uređaju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za materijalografiju uz povećanje od 2000 puta. Na OSN uzorku se mogu primijetiti tragovi poliranja, kao i na TO uzorku. Anodno oksidirani uzorci i TiN uzorak se značajno razlikuju. Sve anodno oksidirane uzorke (neovisno o primijenjenom naponu) karakterizira izgled površine u obliku "saća", što je inače i vrlo poželjno obilježje za primjenu materijala u implantatske svrhe. Na uzorcima je vidljiva promjena površine nakon podvrgavanja elektrokemijskim ispitivanjima. Na SEM slikama se mogu vidjeti jamice (tj. otopljeni vrhovi) i kristali. Svjetlije točke predstavljaju vrhove oksida koji nakon korozije bivaju otopljeni. Iz izgleda površine se može zaključiti kako je došlo do lokalne i točkaste korozije, a ne do opće. To je posebno vidljivo kod uzoraka 20V i 25V, kao i pojava djelomičnog otapanja oksida (vrhova).

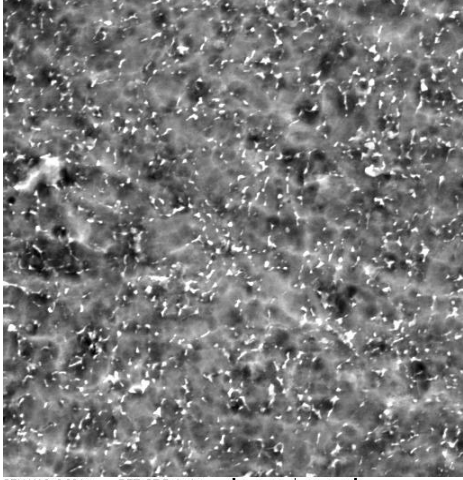
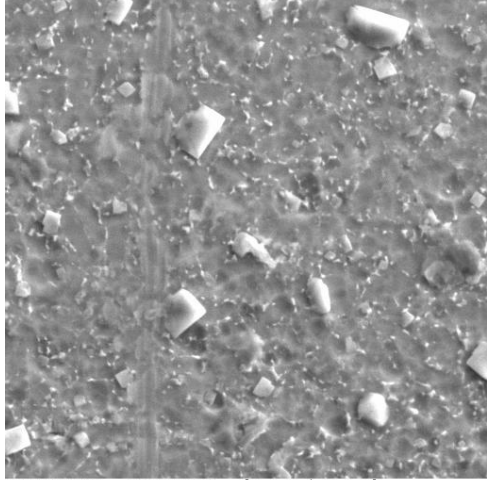
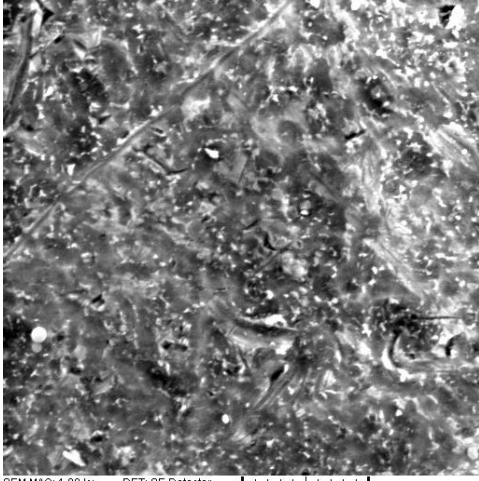
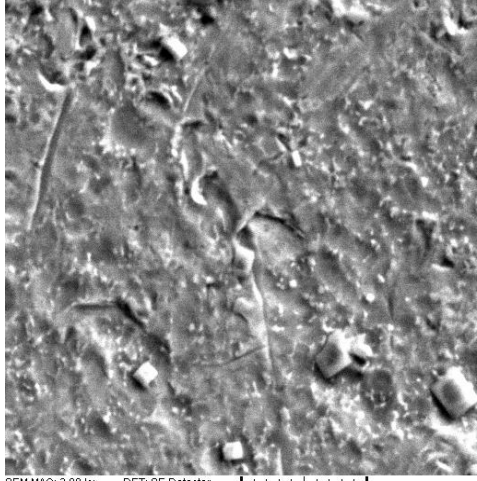
Tablica 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka prije i nakon korozije

Oznaka uzorka	Prije korozije	Nakon korozije
OSN	 <p>SEM MAG: 1.99 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 03/20/17 Device: TS5136MM Vega @Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 2.02 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 04/27/17 Device: TS5136MM Vega @Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>

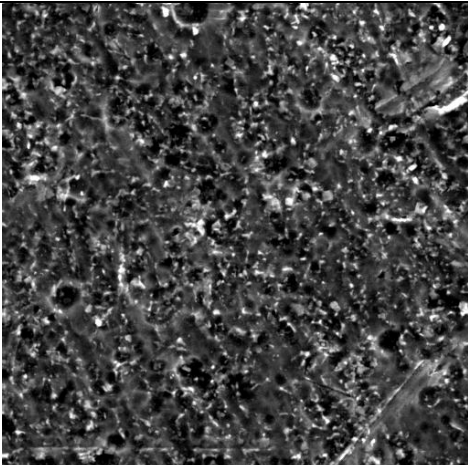
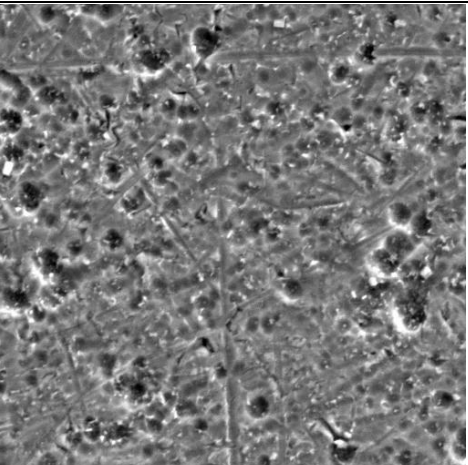
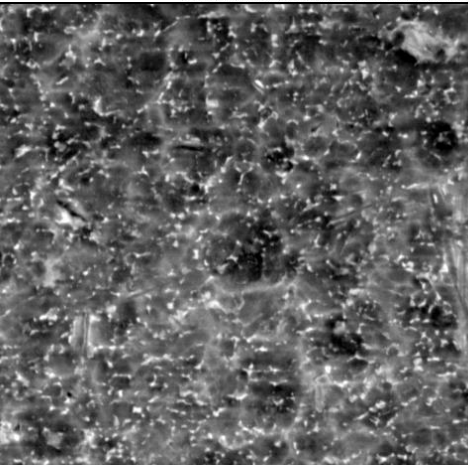
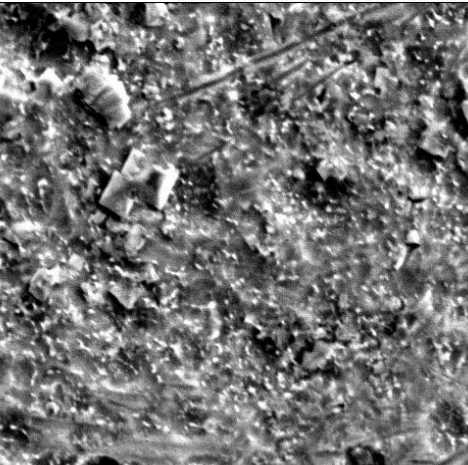
Tablica 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka prije i nakon korozije (nastavak)

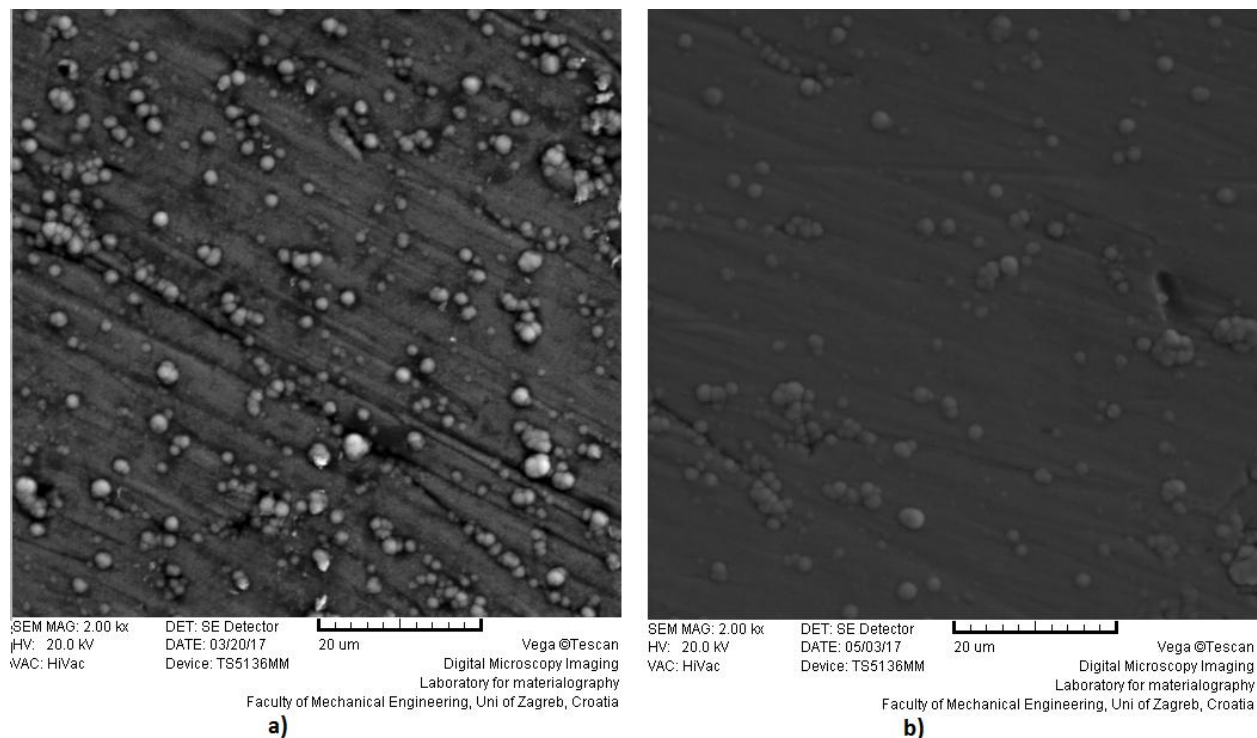
TO	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 03/20/17 Device: TS5136MM 20 um Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 04/27/17 Device: TS5136MM 20 um Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>
10V	 <p>SEM MAG: 1.97 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 03/20/17 Device: TS5136MM 20 um Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 04/27/17 Device: TS5136MM 20 um Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>

Tablica 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka prije i nakon korozije (nastavak)

15V	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 03/20/17 Device: TS5136MM</p> <p>20 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 1.99 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 04/27/17 Device: TS5136MM</p> <p>20 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>
20V	 <p>SEM MAG: 1.99 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 03/20/17 Device: TS5136MM</p> <p>20 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 04/27/17 Device: TS5136MM</p> <p>20 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>

Tablica 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka prije i nakon korozije (nastavak)

25V	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 03/20/17 Device: TS5136MM</p> <p>20 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 04/27/17 Device: TS5136MM</p> <p>20 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>
30V	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 03/20/17 Device: TS5136MM</p> <p>20 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>	 <p>SEM MAG: 2.00 kx HV: 20.0 kV VAC: HiVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 04/27/17 Device: TS5136MM</p> <p>20 um</p> <p>Vega ©Tescan Digital Microscopy Imaging Laboratory for materialography Faculty of Mechanical Engineering, Uni of Zagreb, Croatia</p>



Slika 10.1. SEM slike površina ispitnih uzoraka TiN:

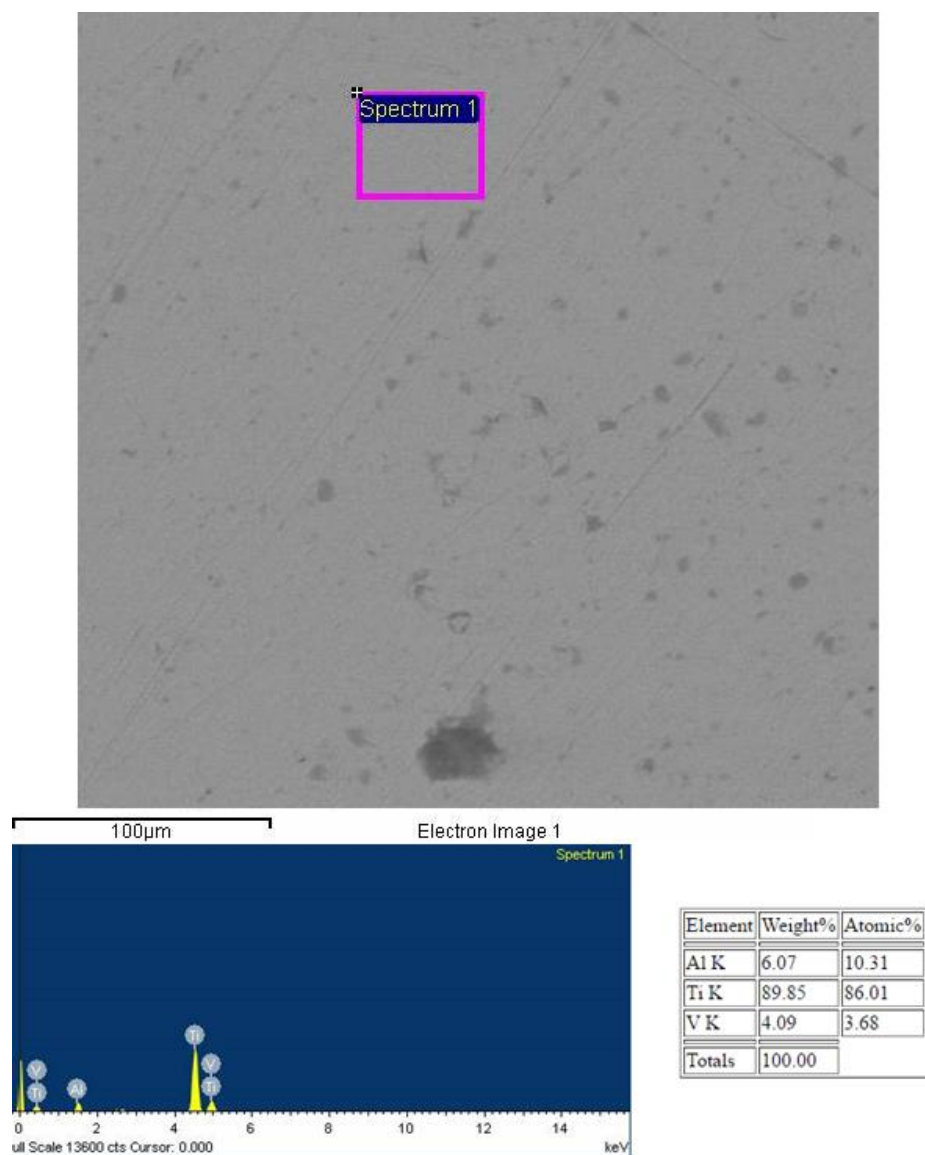
a) prije korozije

b) nakon korozije

Na svim ispitnim uzorcima je vidljiva promjena površine nakon provedbe elektrokemijskih ispitivanja. Na SEM slikama se mogu vidjeti jamice (tj. otopljeni vrhovi) i kristali. Kod uzoraka 15V, 20V, 25V i 30V se mogu primijetiti kristali NaCl koji su definirani uz pomoć EDS analize. Kristali su se pojavili zbog neuspješnog uklanjanja soli prilikom pranja i kemijskog ili mehaničkog vezanja za podlogu. Sve to je dovelo do direktnog izrastanja kristala iz same površine. Na površini TiN uzoraka su uočene bijele točke. Zbog toga je uslikana još jedna slika koristeći BS (back-scatter) elektrone, za razliku od SE (secondary) elektrona koji su se koristili za dobivanje preostalih slika. Usporedbom obje slike je utvrđeno kako bijele točke ne predstavljaju udubljenja već specifične "izbočine" koje su se dodatno analizirale uz pomoć EDS analize.

10.2. EDS analiza površine

EDS analiza je također provedena na SEM uređaju u Laboratoriju za materijalografiju. Za svaki uzorak je provedena analiza na tri različita mjesta na površini u svrhu sigurnijeg donošenja zaključka. U ovom poglavlju su tablično prikazani rezultati za samo jedno mjesto na površini. Na slici 10.2. se kao primjer može vidjeti prikaz EDS ispitne površine i spektra za OSN uzorak. Slike preostalih uzoraka se nalaze u prilogu. Prema rezultatima EDS analize uspoređeni su maseni i atomarni udjeli elemenata na površini svih ispitnih uzoraka prije elektrokemijske korozije (tablice 10.1. i 10.2.).



Slika 10.2. Specifično mjesto analize površine i EDS spektar OSN uzorka prije korozije

Tablica 10.1. *Težinski i atomski udjeli elemenata dobiveni EDS analizom*

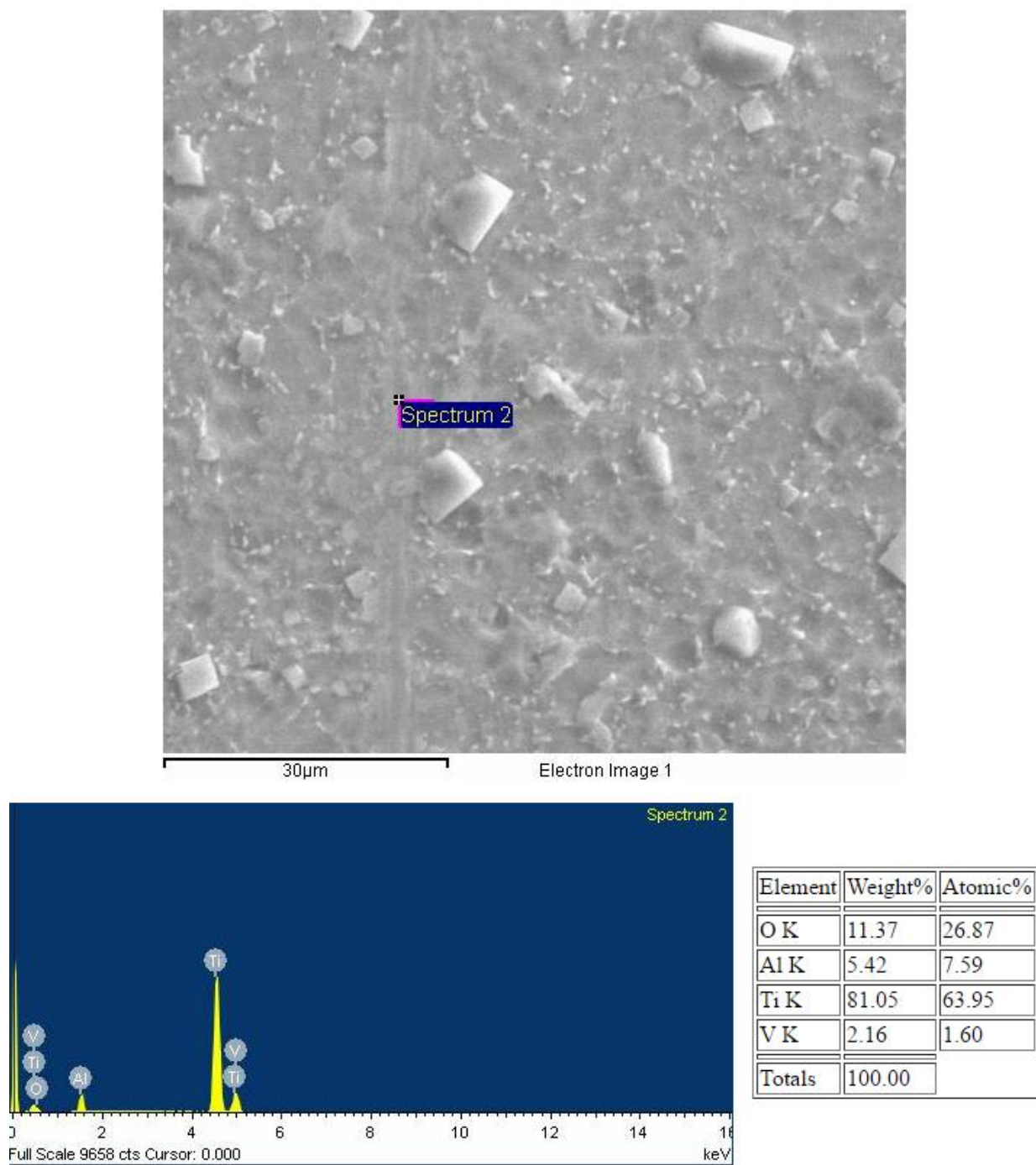
		Ti	Al	V	O
OSN	% mase	89,85	6,07	4,09	-
	% at.	86,01	10,31	3,68	-
TO	% mase	90,26	5,99	3,75	-
	% at.	86,44	10,18	3,38	-
10V	% mase	63,86	3,88	2,95	29,30
	% at.	39,60	4,27	1,72	54,40
15V	% mase	77,33	4,68	3,33	14,66
	% at.	58,30	6,26	2,36	33,08
20V	% mase	74,34	4,74	3,33	17,59
	% at.	53,66	6,07	2,26	38,01
25V	% mase	63,80	4,08	3,27	28,85
	% at.	39,75	4,52	1,92	53,81
30V	% mase	66,60	4,12	2,44	26,84
	% at.	42,54	4,68	1,46	51,32

Tablica 10.2. *Težinski i atomski udjeli elemenata TiN uzorka dobiveni EDS analizom*

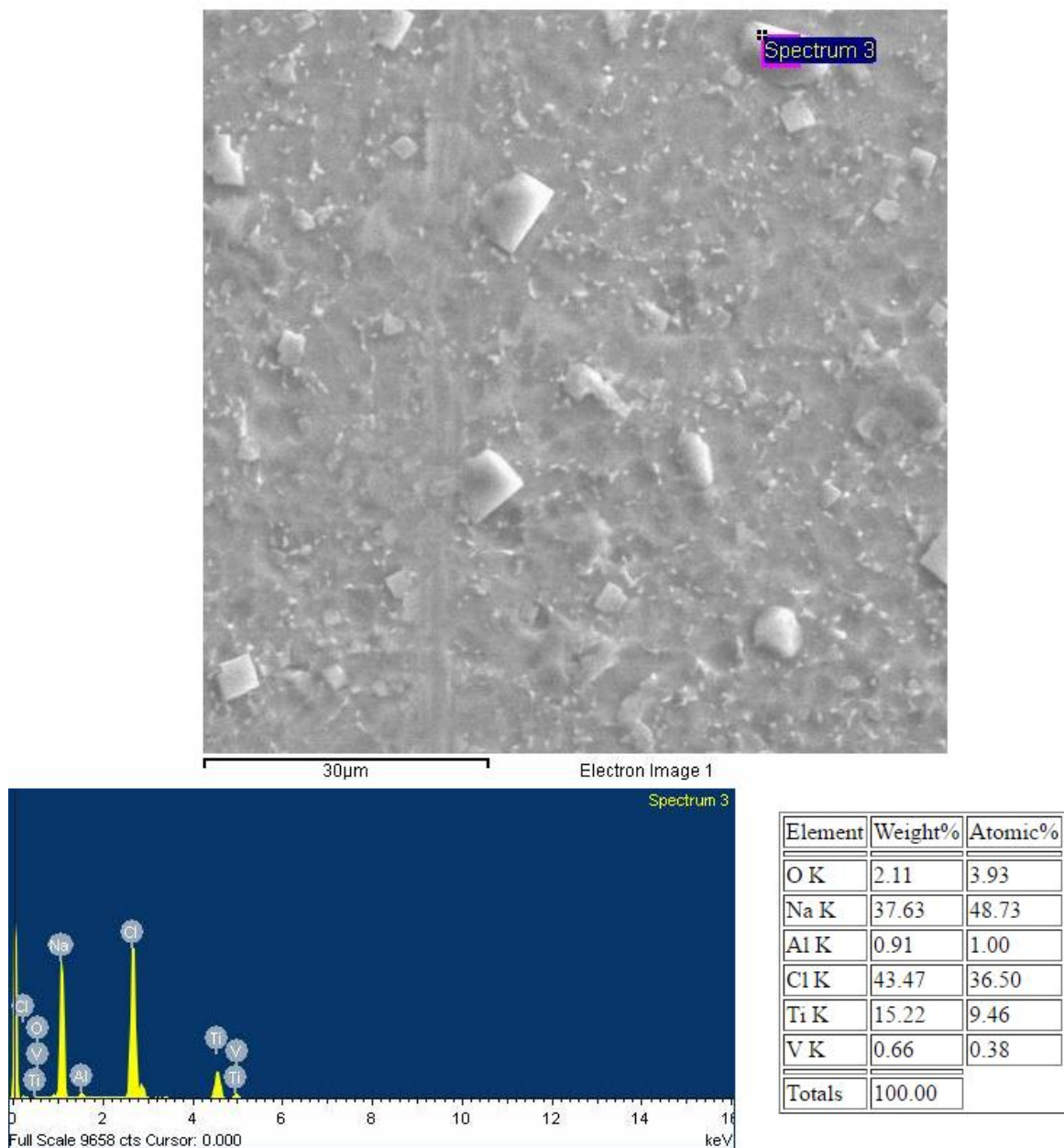
		Ti	N	Cl
TiN	% mase	75,81	19,95	4,24
	% at.	50,62	45,46	3,82

Iz tabličnog prikaza se može primijetiti porast udjela kisika s povećanjem napona u okviru postupka anodne oksidacije. Također je vrlo interesantna nemogućnost detekcija kisika kod toplinski oksidiranog uzorka. Kao što je objašnjeno u teorijskom dijelu, razlog leži u tome što je TiO_2 prevlaka rutilne ili anastazne strukture vrlo tanka. Čak i s dužim trajanjem toplinske oksidacije na većim temperaturama debljina prevlake iznosi manje od 30 nm.

Ispitni uzorci su također analizirani EDS metodom nakon korozijskih ispitivanja. EDS analiza je pokazala da nije došlo do nestanka oksidnog filma ni kod toplinski ni kod anodno oksidiranih uzoraka. Na slici 10.3., se može primijetiti sličan udio kisika kao i kod uzorka 15V prije nego li je bio podvrgnut korozijskim ispitivanjima, a tablica 10.1 također argumentira tu tvrdnju. Međutim, na površini anodno oksidiranih uzoraka su se pojavili kristali NaCl koji su izrasli tijekom korozije (slike 10.3 i 10.4.).

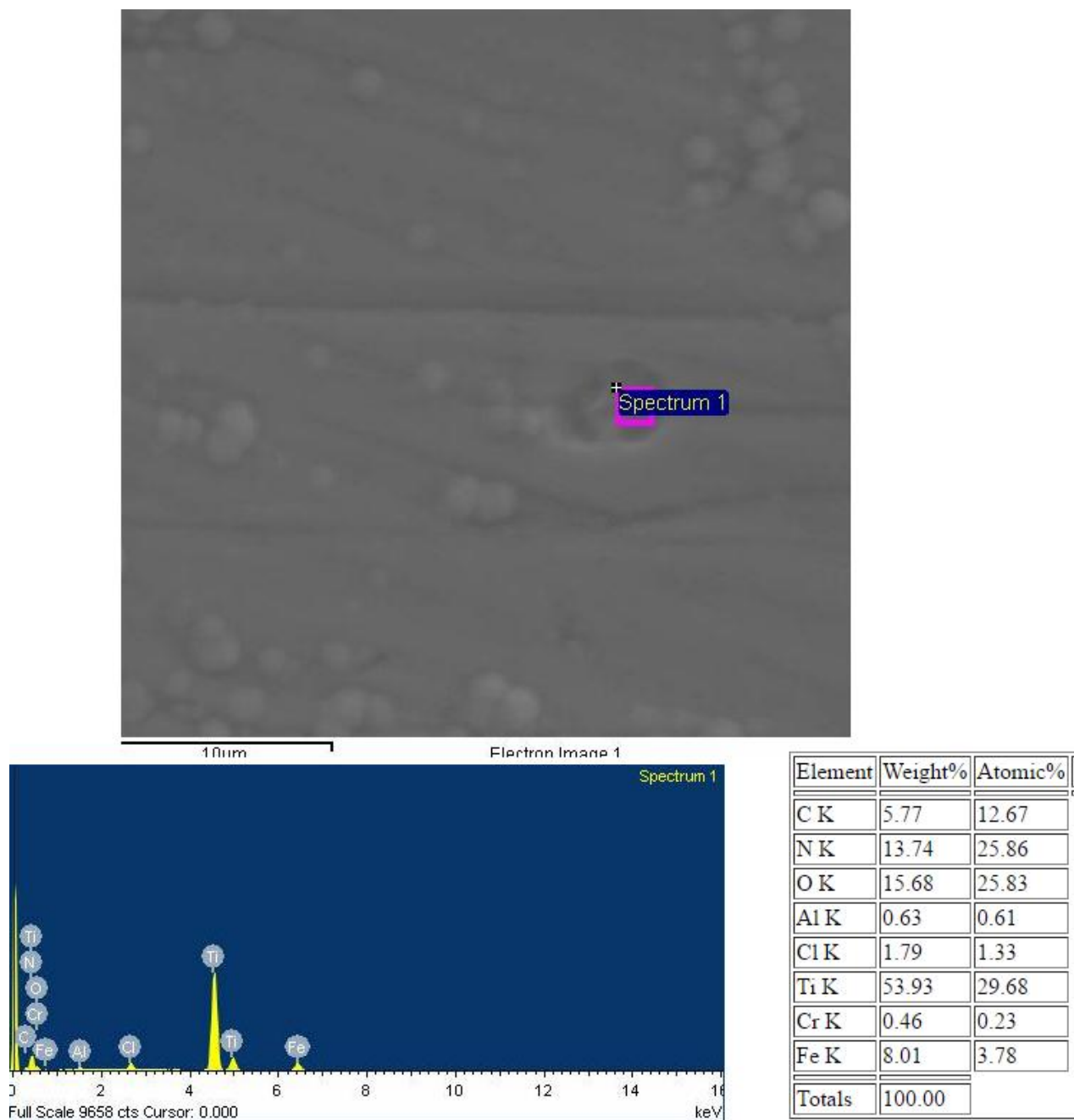


Slika 10.3. Specifično mjesto analize površine i EDS spektar uzorka 15V nakon korozije



Slika 10.4. EDS analiza NaCl kristala i EDS spektar na uzorku 15V nakon korozije

Izgled i rezultati EDS analize korodirane površine TiN površine prikazani su na slici 10.5. EDS analiza TiN prevlake je pokazala vrlo zanimljive informacije na korodiranim mjestima na površini. Naime, na slici 10.5 se ujedno mogu vidjeti i granice zrna (sitne mikropukotine). Pit (korodirana površina) je prošao skoro cijelu debljinu prevlake što argumentira pojavu aluminija među analiziranim elementima. Klor se pojavljuje u prevlaci zbog samog postupka prevlačenja. Kisik predstavlja dokaz pojave korozije koji je nastao u reakciji elektrolita s titanom i željezom.



Slika 10.5. EDS analiza korodiranog mjesta na površini uzorka TiN

U rezultatima EDS analize točkaste korozije TiN prevlake (slika 10.5) posebno je interesantna pojava ugljika i željeza u spektru elemenata. Ova pojava nije tipična za titanove legure i uzrokovana je načinom provedbe PACVD postupka. Prije postupka prevlačenja se određeno vrijeme provodio postupak sputteringa čija je glavna svrha ukloniti neželjene čestice s površina uzoraka tako da te čestice naknadno budu usisane i izbačene iz sustava uz pomoć vakuumske pumpe. Ti6Al4V uzorci su se tijekom postupka priprema i tijekom postupka povlačenja nalazili u istom prostoru s nekim drugim uzorcima, a jedni od njih su bili uzorci izrađeni od alatnog čelika za topli rad. Postupkom sputteringa su se karbidi (cementit i kromovi karbidi); čestice velike težine koje je vrlo teško izbaciti iz sustava vakuumskom pumpom; zahvatili za brjegove i dolove Ti6Al4V površine. Početkom postupka prevlačenja došlo je do taloženja TiN prevlake kako na samu površinu tako i na čestice karbida. Shodno tome pretpostavljaju se dvije mogućnosti podrijetla bijelih točaka na površini TiN prevlake:

1. Bijele točke nastaju tako da se dodatne kapljice TiN talože na prevlaci iz oblaka plazme. Kapljica kristalizira na površini koja ima nižu temperaturu od temperature plazme te dolazi do nastanka izbočine.
2. Prevlaka TiN nataložena na zrnu karbida izložena je visokim tlačnim naprezanjima tijekom hlađenja s temperature prevlačenja zbog razlike u koeficijentima toplinske dilatacije prevlake i podloge, što dovodi do istiskivanja TiN na određenim mjestima u obliku nodula pri samom početku hlađenja.

Velika različitost u kemijskom sastavu prevlake i podloge također znači i veliku razliku u elektrokemijskim potencijalima. Upravo ta činjenica argumentira primjenu modela s dvoslojem. Cementit i TiN u okviru prevlake ukazuju na značajnu heterogenost, odnosno dvoslojnost koja se očituje kroz činjenicu da neke struje putuju direktno kroz TiN, a neke kroz TiN i karbid.

Provođenje postupka rentgenske analize bi mogao dodatno argumentirati navedene pretpostavke jer bi mogli dobiti više informacija o nastalim oksidima i o tome da li je kisik vezan s titanom ili s kromom i željezom. Također bi se u okviru budućih procesa prevlačenja trebalo pokušati izbjeći situaciju da se različiti materijali nalaze u komori za prevlačenje kako bi se izbjegli problemi s prijenosom materijala između obradaka. Ovo je bio prvi slučaj da su se drastično različiti materijali istodobno privlačili, za razliku od uobičajenog istodobnog prevlačenja različitih vrsta čelika.

11. ZAKLJUČAK

U radu je opisana primjena titana i titanovih legura u biomedicini u kontekstu zahtjeva na materijal (oseointegracija, kemijska postojanost, stanje površine), mogućih postupaka površinskih obradi (toplinska oksidacija, anodna oksidacija, PACVD) i karakterističnih svojstava titana, titanovog nitrida i titanovog oksida. Također su opisane mogućnosti analize obrađenih površina, metode karakterizacije površinskih slojeva i elektrokemijske metode za ispitivanje korozije.

Iz provedenih ispitivanja se zaključuje sljedeće:

- Svi postupci površinske obrade su utjecali na promjenu parametara hrapavosti. Kod uzoraka TO i 15V je došlo do smanjenja parametara hrapavosti, a kod svih ostalih je došlo do njihovog povećanja. Iz rezultata se može primijetiti kako dolazi do povećanja hrapavosti s povećanjem napona korištenog u procesu anodne oksidacije.
- Anodno oksidirani uzorci su općenito pokazali niske vrijednosti polarizacijskog otpora. Uzorak OSN i TO su osim zadovoljavajućeg polarizacijskog otpora pokazali i vrlo male iznose brzine korozije i otpornost prema pittingu. Svi uzorci su pokazali negativne (ili vrlo niske) iznose korozijskog potencijala, a jedino je kod uzoraka TO, 10V i 15V došlo do povećanja vrijednosti potencijala s vremenom što ukazuje na pojavu spontane pasivacije kod tih uzoraka.
- Određena su tri različita modela ekvivalentnih električnih krugova koji najbolje opisuju reakcije i promjene na površini ispitnih uzoraka u ispitnom elektrolitu. Uz pomoć modela se postavila hipoteza o pojavi dvoslojnosti kod svih uzoraka i heterogenosti i (ne)kompaktnosti površinskih oksida. Uzorci OSN i 20V su pokazali najbolju otpornost pora u odnosu na druge uzorke.
- Na SEM slikama se jasno može vidjeti da je došlo do korozije. Površina svih anodno oksidiranih uzoraka je u obliku "saća", a također se kod svih uzoraka mogu vidjeti jamice (tj. otopljeni vrhovi) i kristali. Iz izgleda površina se može zaključiti kako je došlo do lokalne i točkaste korozije, ali ne i do opće. Kod uzoraka 15V, 20V, 25V i 30V se mogu primijetiti kristali NaCl, a kod uzoraka TiN se mogu primijetiti jamice i rupice nastale elektrokemijskom korozijom.
- EDS analiza je pokazala da nije došlo do nestanka oksidnog filma nakon podvrgavanja koroziji. Kod anodno oksidiranih uzoraka dolazi do porasta udjela kisika s povećanjem napona tijekom postupka oksidacije. EDS analiza korodirane prevlake TiN je također pokazala pojavu kroma, željeza i ugljika (tj. karbida) ispod prevlake.

U nastavku istraživanja predlaže se sljedeće:

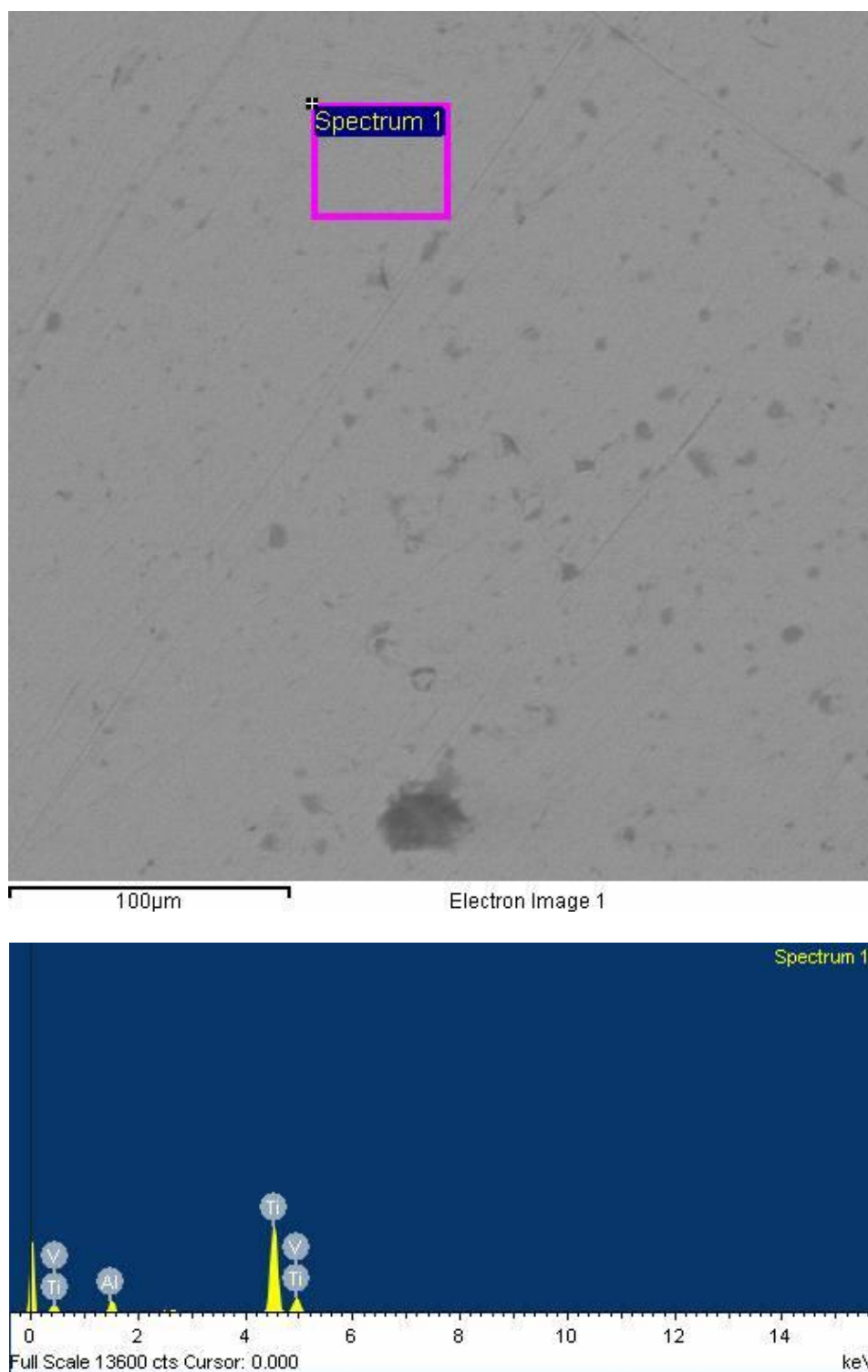
- Ispitivanje rentgenskom difrakcijom u svrhu dobivanja informacija o nastalim površinskim oksidima. Razlikovanjem nastalih oksida bi se bolje razumio proces korozije, a također bi se i kvalitetnije mogli objasniti izabrani modeli.
- Poželjno bi bilo da se u okviru budućih PACVD prevlačenja izbjegne istodobno prevlačenje različitih materijala kako bi se izbjegli problemi s prijenosom materijala između obradaka.
- Optimizacija postupka anodne oksidacije, odnosno eksperimentiranje s još većim naponima ili još različitim naponima u rasponu od 10 V do 30 V.
- Tribološka ispitivanja i DC ispitivanja uzorka TiN koja nisu bila obuhvaćena ovim radom.

LITERATURA

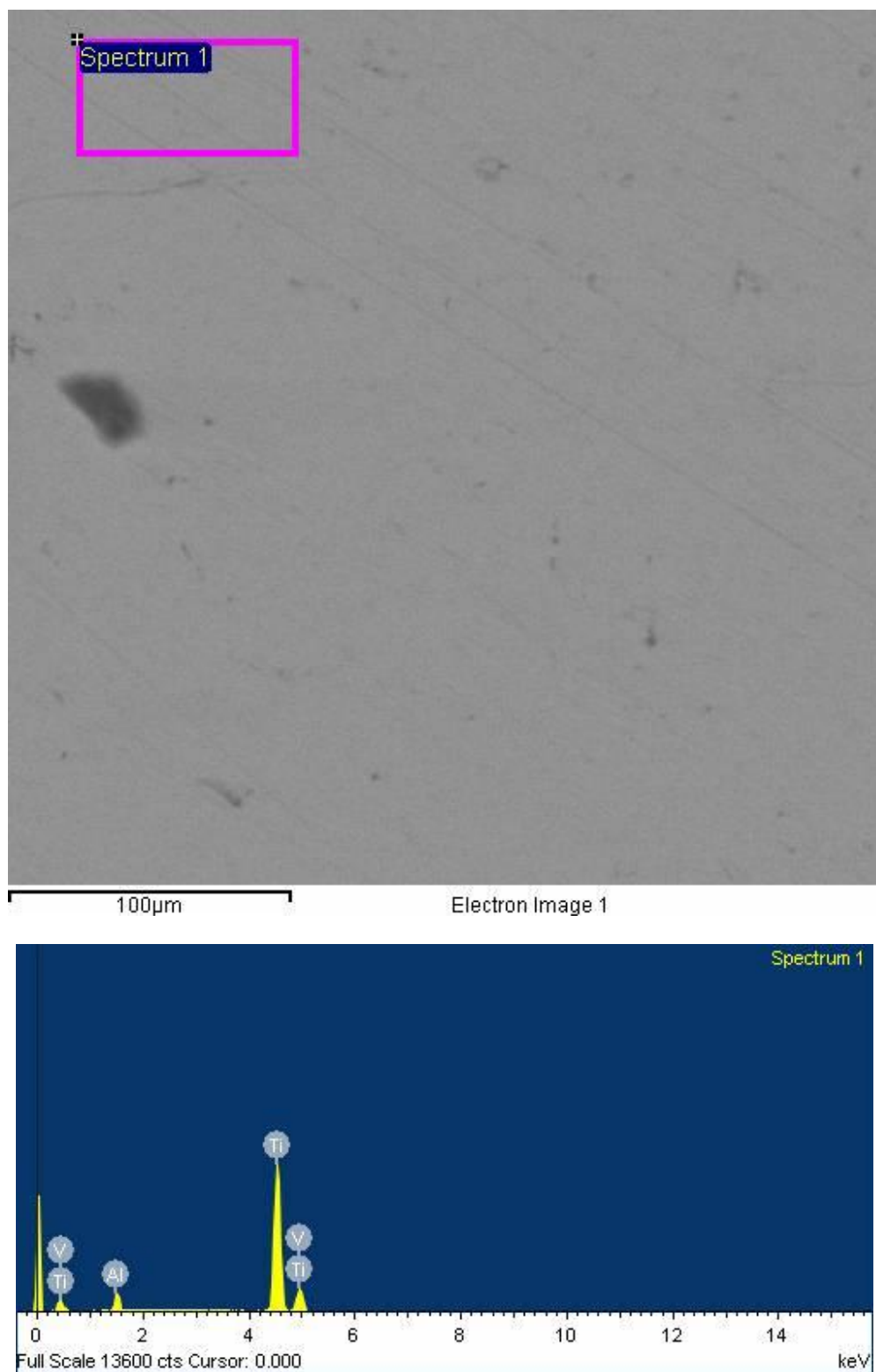
- [1] Donachie, Matthew; TITANIUM: A Technical Guide; ASM International; Materials Park, OH, 2000.
- [2] <https://www.slideshare.net/studentsslide/polychemiii> dostupno (5.1.2017.)
- [3] <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/titanium.html> dostupno (5.1.2017.)
- [4] <https://www.webelements.com/titanium/history.html> dostupno (5.1.2017.)
- [5] RTI Titanium Alloy Guide
- [6] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof; Svojstva i primjena materijala; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [7] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia; Ti-based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants - A Review; Progress in Materials Science 54, 2009.
- [8] A. H. Bridges; A Study of the Oxygenation and Electro-Deoxygenation of the Ti-6Al-4V Alloy; University of Cambridge, Cambridgeshire; 2006.
- [9] D. Ćorić; Predavanja i vježbe iz kolegija "Posebni metalni materijali", autorizirana predavanja; FSB, Zagreb, 2014.
- [10] M. Niinomi; Recent Metallic Materials for Biomedical Applications; Toyohashi University of Technology, Toyohashi, 2001.
- [11] B. Matijević, D. Landek; Predavanja i vježbe iz kolegija "Tribologija i inženjerstvo površina", autorizirana predavanja; FSB, Zagreb, 2014.
- [12] M. Niinomi; Mechanical Biocompatibilities of Titanium Alloys for Biomedical Applications; Tohoku University, Sendai, 2007.
- [13] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, J. Park; Engineering Biocompatible Implant Surfaces Part I: Materials and Surfaces; Progress in Materials Science 79, 2012.
- [14] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding; Surface Modification of Titanium Alloys and Related Materials for Biomedical Applications; Materials Science and Engineering R 47, 2004.
- [15] <http://micropat.ch/application/anodic-oxidation/> dostupno (2.5.2017.)

-
- [16] M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer; Low-Friction TiN Coatings deposited by PACVD; Surface and Coating Technology 163-164, 2003.
- [17] D. Grlić; Završni rad; FSB, Zagreb, 2015.
- [18] T. Horvat; Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4V primjenom prevlake PACVD TiN; FSB, Zagreb, 2016.
- [19] L. Šimeg; Završni rad; FSB, Zagreb, 2014.
- [20] N. Šućur; Završni rad; FSB, Zagreb, 2014.
- [21] I. Stojanović; Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza; FSB, Zagreb, 2011.
- [22] Ž. Petrović; Laboratorijske vježbe iz kolegija "*Mehanizmi elektrokemijske korozije i zaštite*"; FKIT, Zagreb, 2009.
- [23] E. Kristan; Mikrobiološka korozija u prirodnim vodama; FKIT, Zagreb, 2014.
- [24] TRIBOTechnicCalotesterUser's Guide
- [25] <http://keisan.casio.com/exec/system/1258032708> dostupno (3.5.2017.)
- [26] <http://www.bio-logic.net/en/products/multichannel-conductivity/sp-300-potentiostat-galvanostat/> dostupno (3.5.2017.)

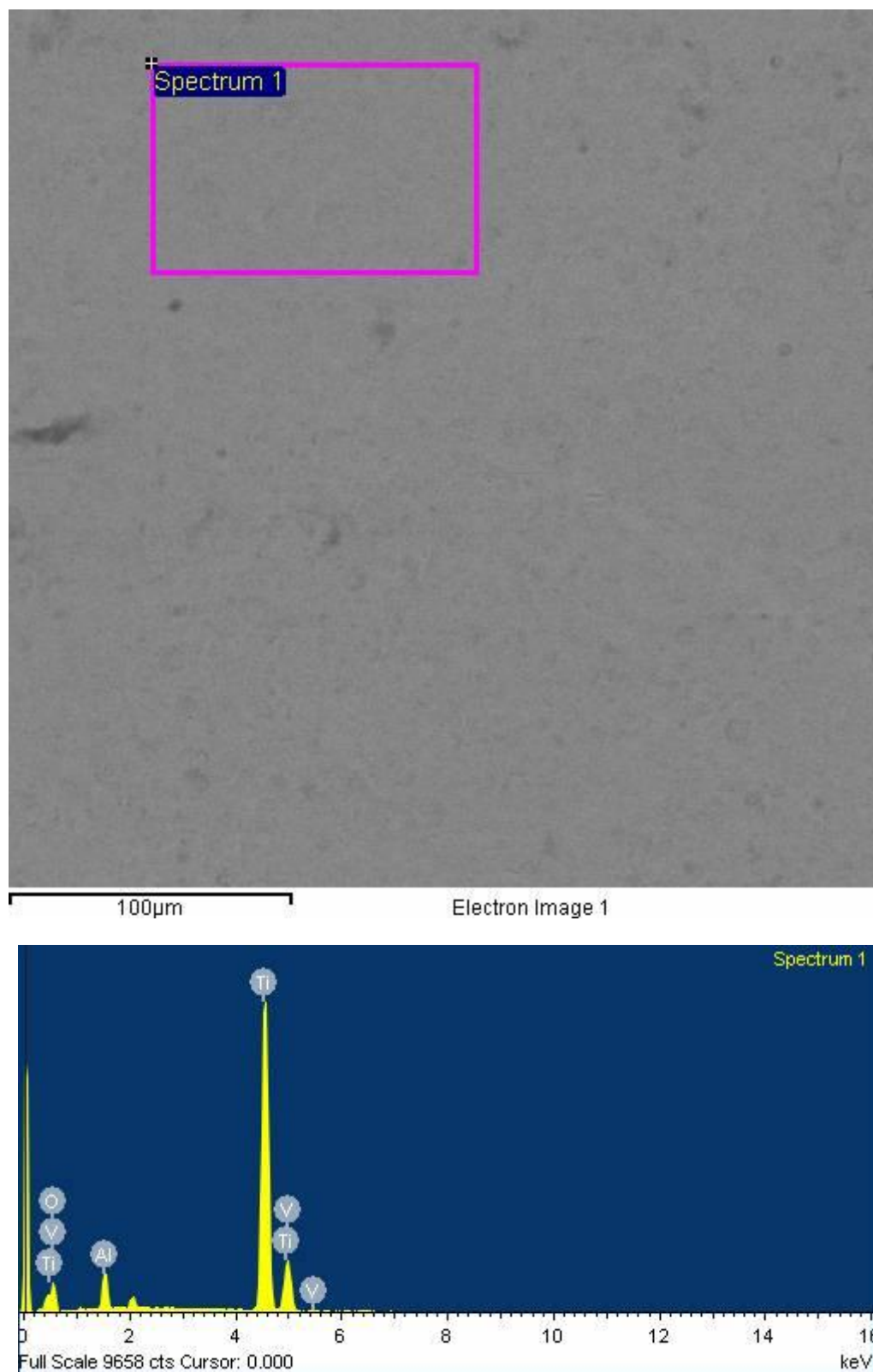
PRILOG I: EDS ANALIZA



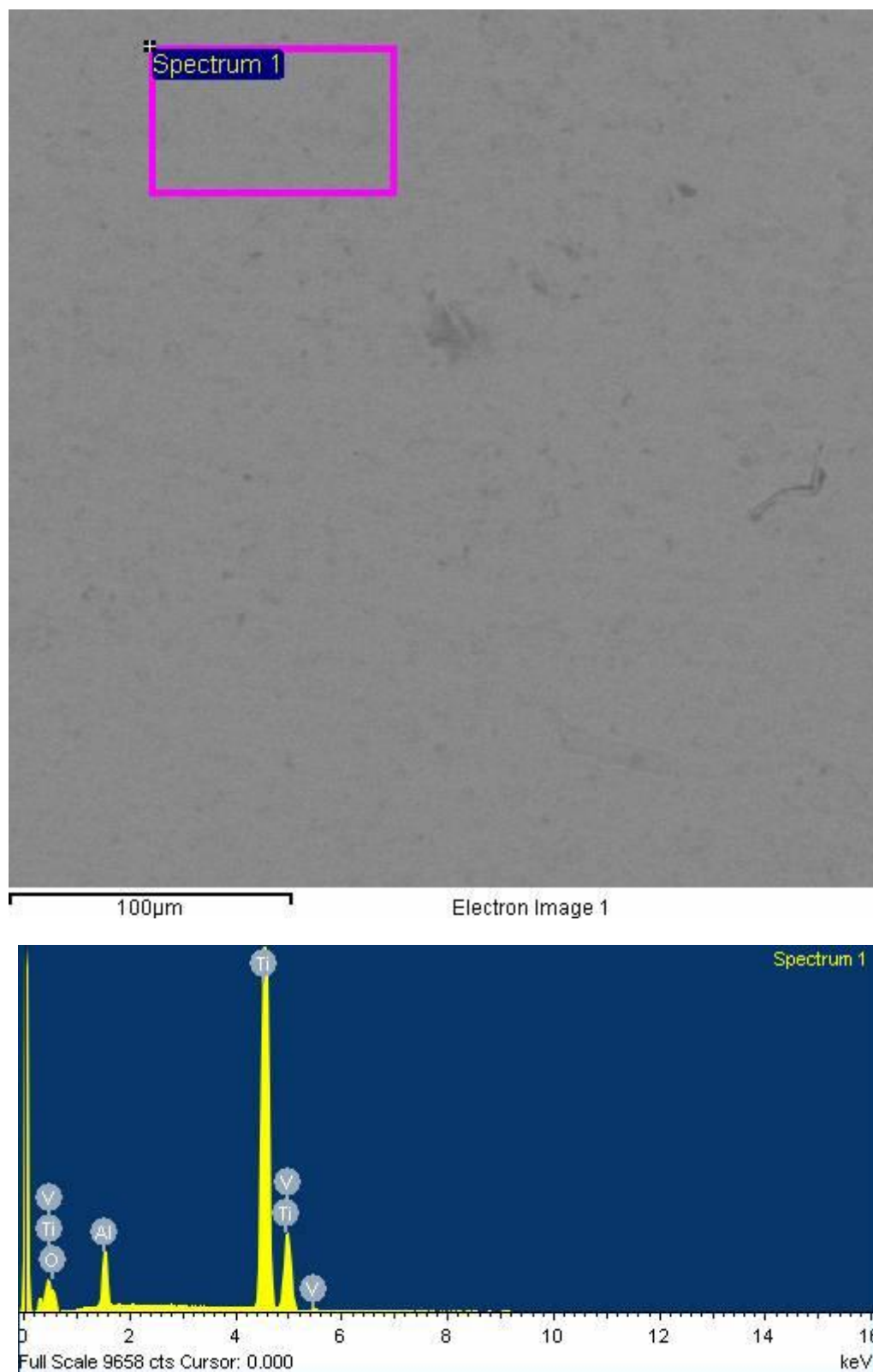
Slika P1. Rezultati EDS analize za OSN uzorak



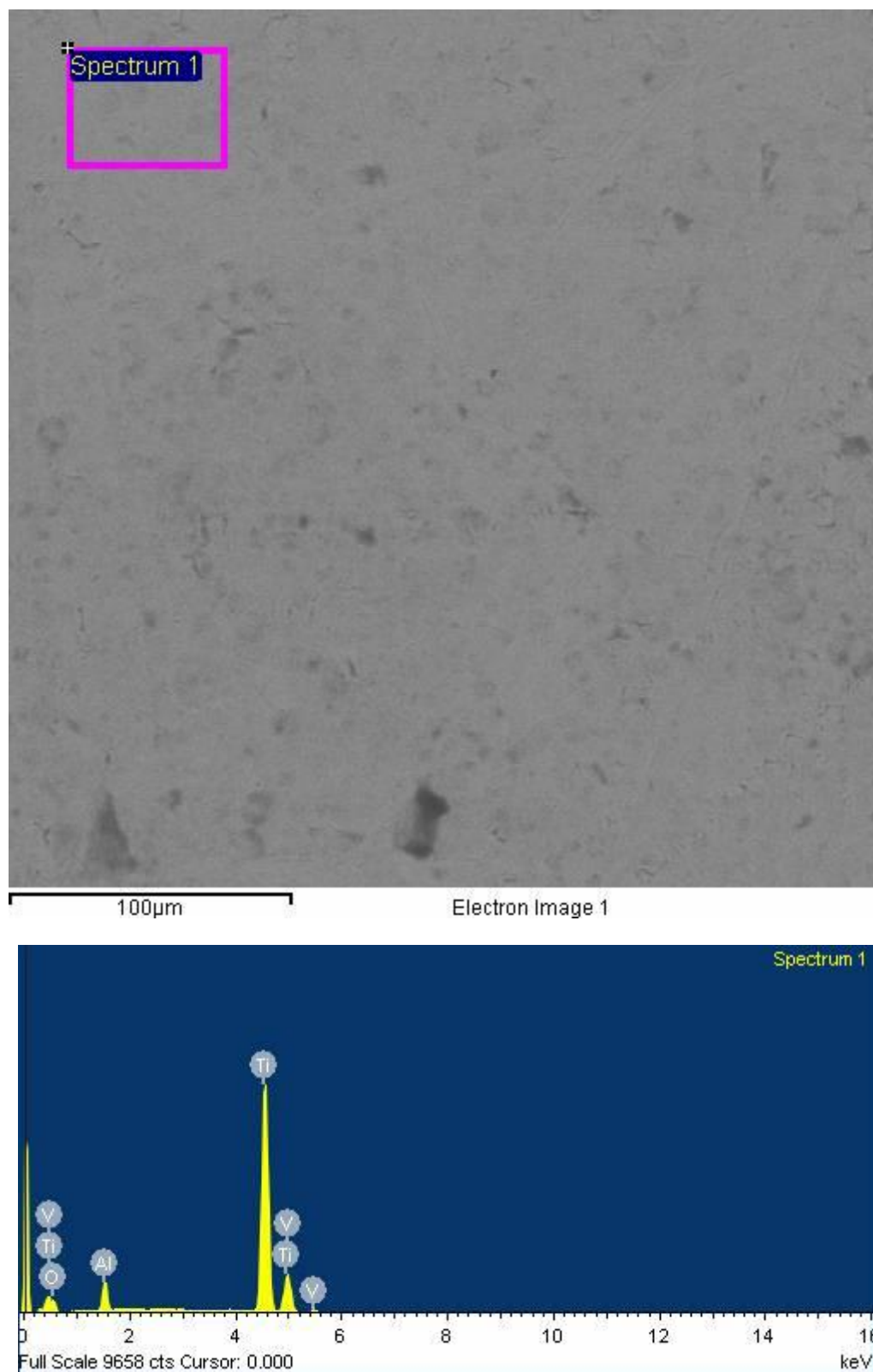
Slika P2. Rezultati EDS analize za TO uzorak



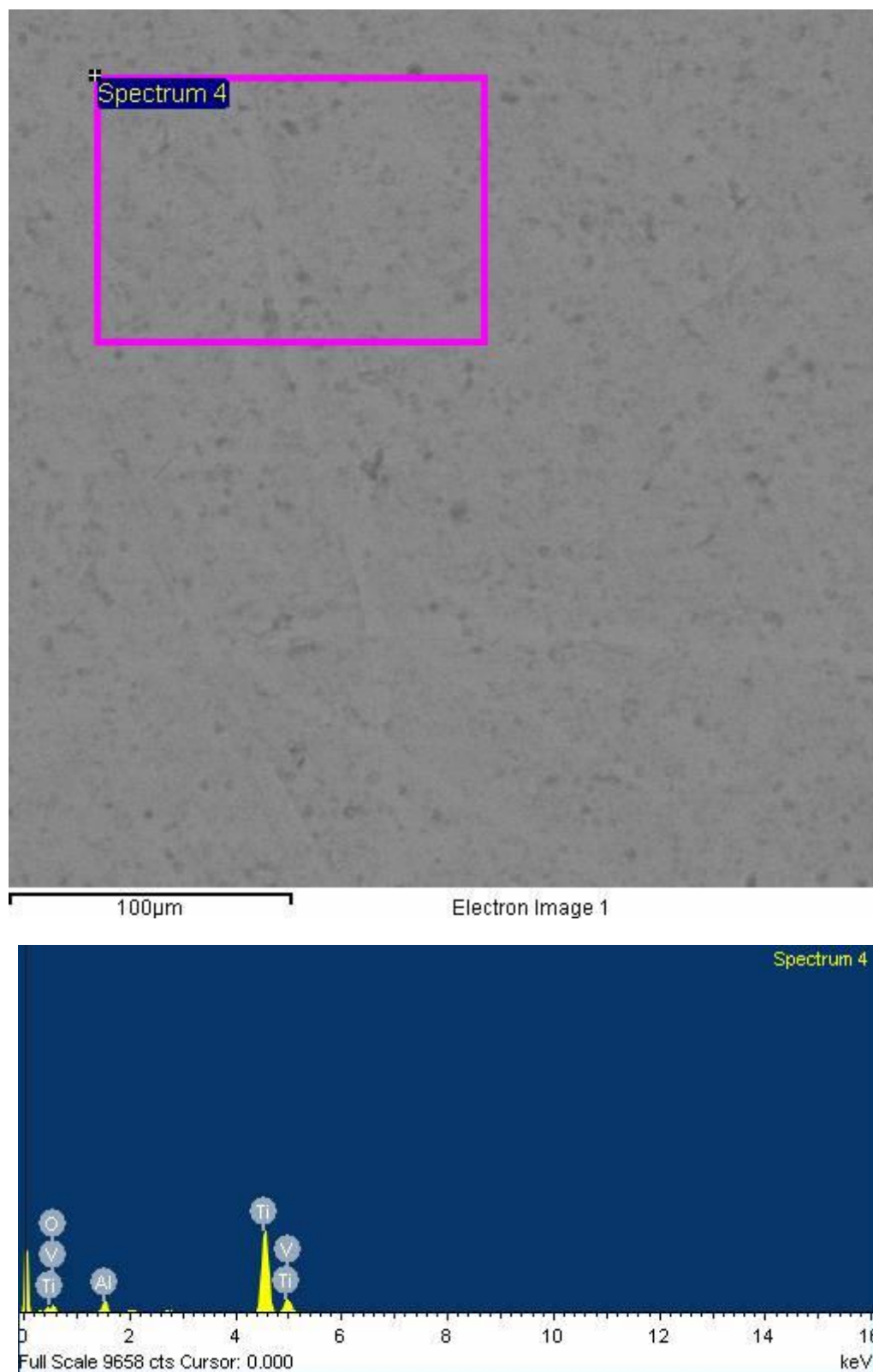
Slika P3. Rezultati EDS analize za uzorak oksidiran na 10V



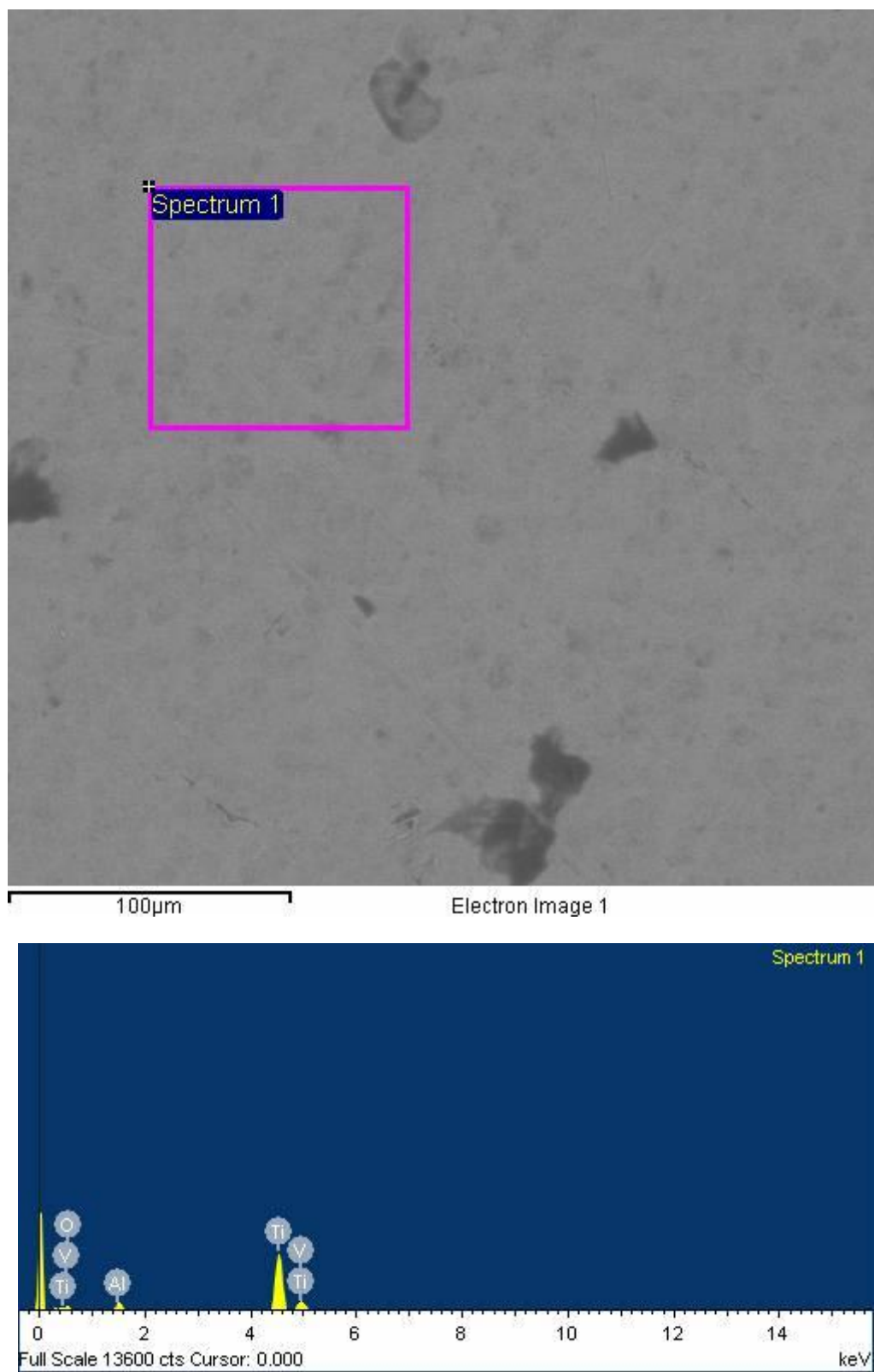
Slika P4. Rezultati EDS analize za uzorak oksidiran na 15V



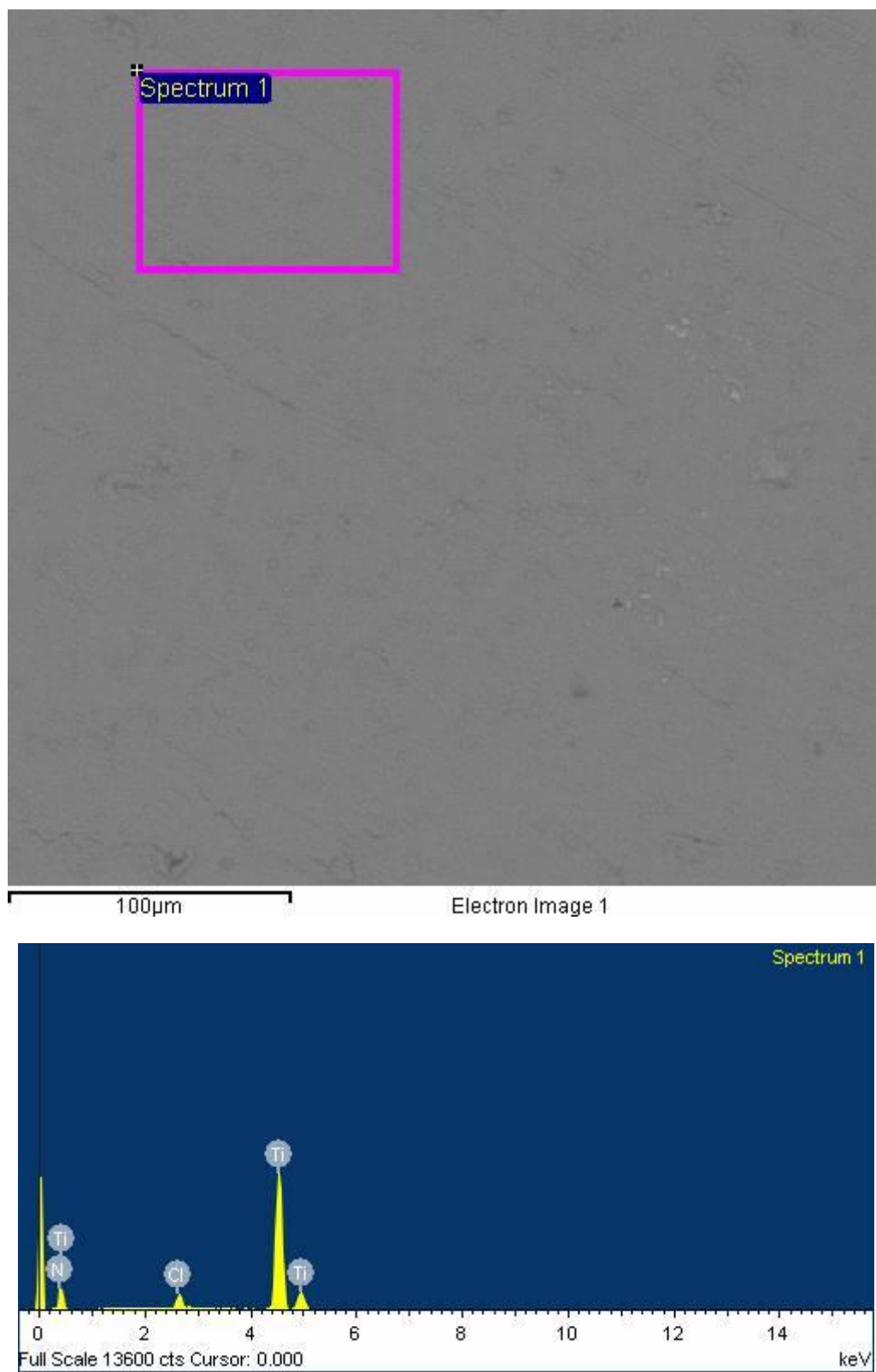
Slika P5. Rezultati EDS analize za uzorak oksidiran na 20V



Slika P6. Rezultati EDS analize za uzorak oksidiran na 25V

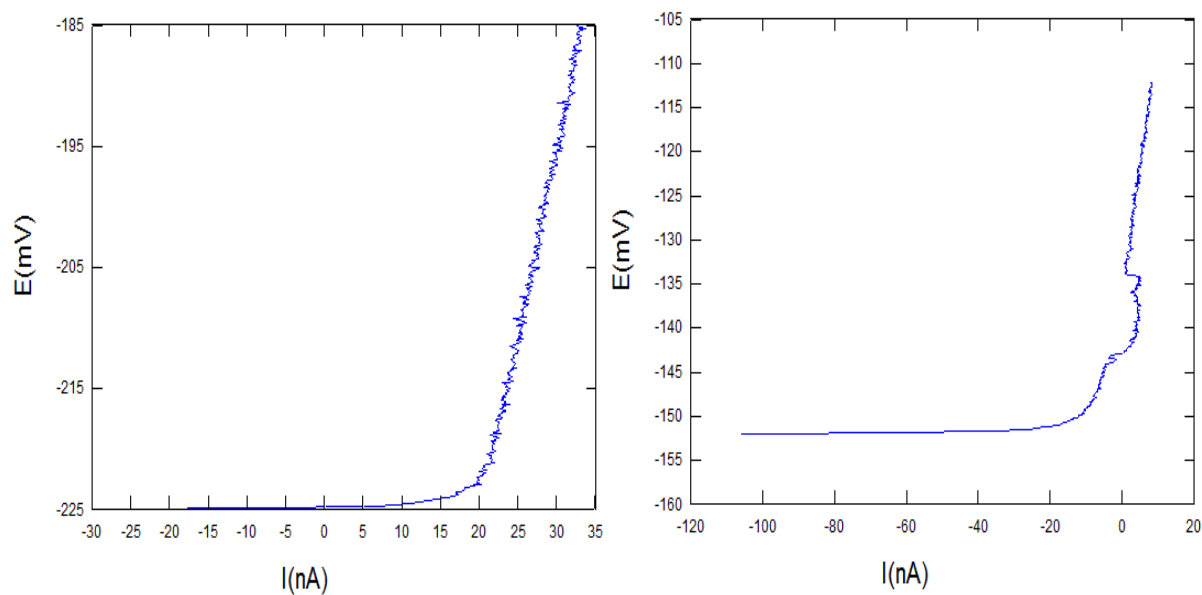


Slika P7. Rezultati EDS analize za uzorak oksidiran na 30V

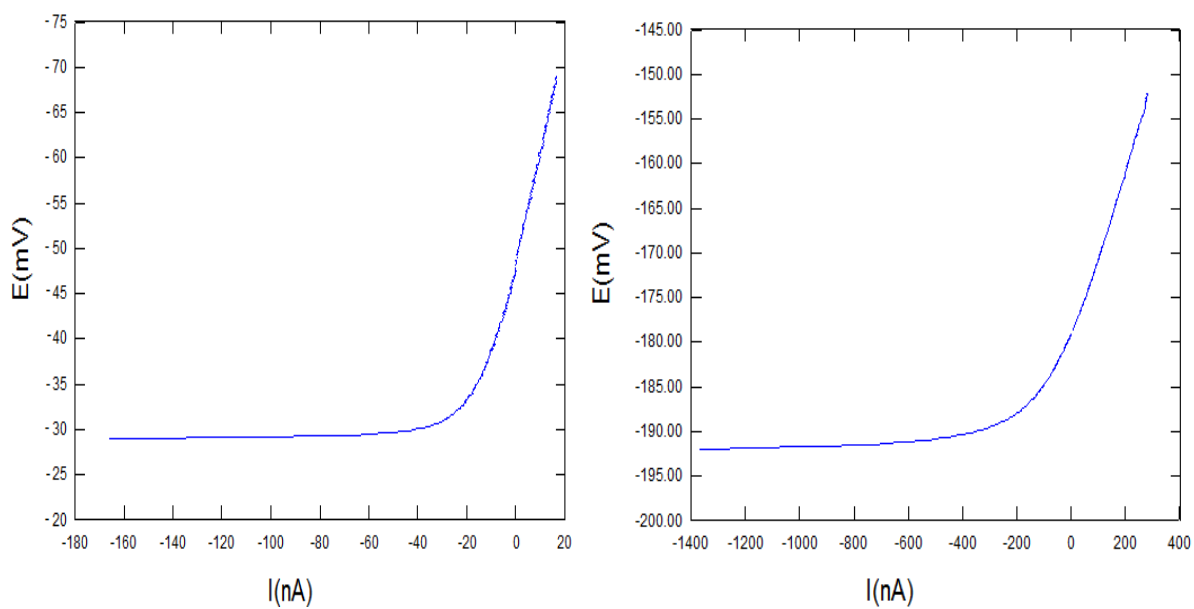


Slika P8. Rezultati EDS analize za TiN uzorak

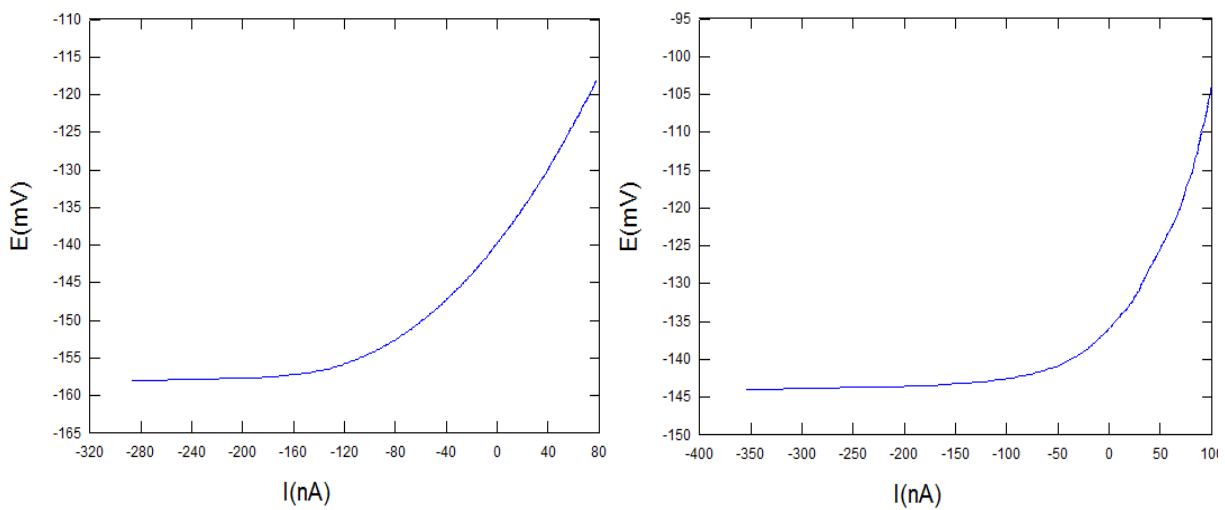
PRILOG II: LINEARNA POLARIZACIJA



Slika P9. Linearna polarizacija uzoraka OSN i TO

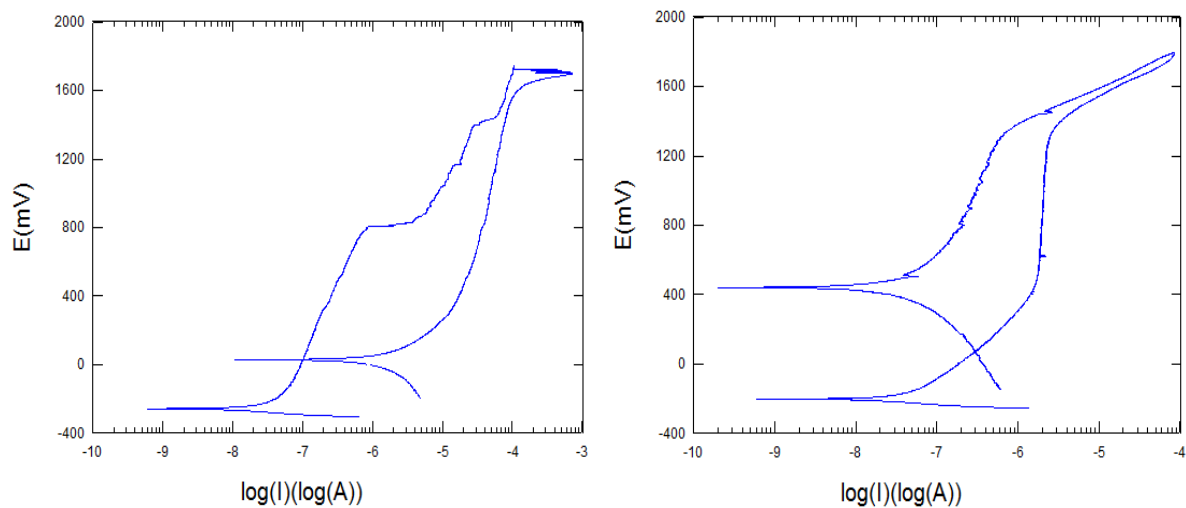


Slika P10. Linearna polarizacija uzoraka 10V i 20V

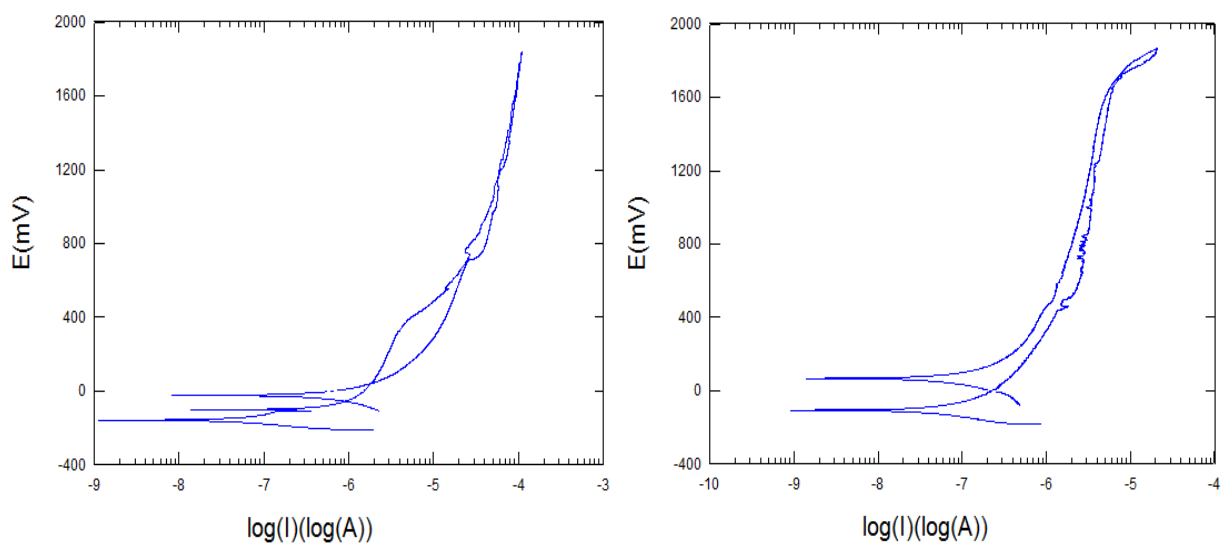


Slika P11. Linearna polarizacija uzoraka 25V i 30V

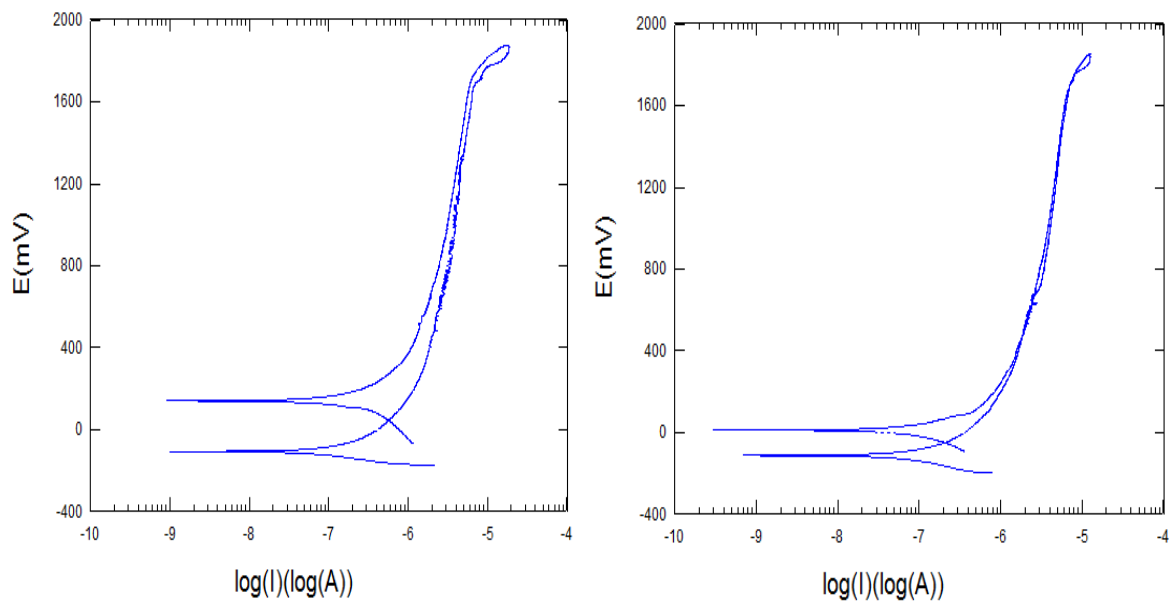
PRILOG III: CIKLIČKA POLARIZACIJA



Slika P12. Ciklička polarizacija uzoraka OSN i TO



Slika P13. Ciklička polarizacija uzoraka 10V i 20V



Slika P14. *Ciklička polarizacija uzoraka 25V i 30V*